

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

Faculté des Sciences de Marseille

N° D'ORDRE : 2

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR L'OBTENTION DU TITRE

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

M. Raoul COULLET

Ingénieur-Chimiste U. A. M.

Licencié ès-Sciences

ÉTUDE DU FERRITE DE CUIVRE

SES CONDITIONS DE FORMATION DANS L'INDUSTRIE

MOYENS DE LE DÉCOMPOSER

Soutenue le 23 Janvier 1942 devant la Commission d'Examen

MM. P. SEVE

Président

L. MARGAILLAN

E. RAYMOND

} *Examineurs*

AVIGNON

IMPRIMERIE RULLIÈRE FRÈRES

1941

COULLET (Raoul [-Paul]). —

Etude du ferrite de cuivre. Ses conditions de formation dans l'industrie. Moyens de le décomposer. —

Avignon, impr. Rullière, 1941. In-8°, 218 p., 2 fig., 35 graphiques. —

Thèse Ing.-Doct., Marseille, 1942, n° 2. —

COULLET (Raoul [-Paul]). —

Etude du ferrite de cuivre. Ses conditions de formation dans l'industrie. Moyens de le décomposer. —

Avignon, impr. Rullière, 1941. In-8°, 218 p., 2 fig., 35 graphiques. —

Thèse Ing.-Doct., Marseille, 1942, n° 2. —

COULLET (Raoul [-Paul]). —

Etude du ferrite de cuivre. Ses conditions de formation dans l'industrie. Moyens de le décomposer. —

Avignon, impr. Rullière, 1941. In-8°, 218 p., 2 fig., 35 graphiques. —

Thèse Ing.-Doct., Marseille, 1942, n° 2. —

COULLET (Raoul [-Paul]). —

Etude du ferrite de cuivre. Ses conditions de formation dans l'industrie. Moyens de le décomposer. —

Avignon, impr. Rullière, 1941. In-8°, 218 p., 2 fig., 35 graphiques. —

Thèse Ing.-Doct., Marseille, 1942, n° 2. —

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

Faculté des Sciences de Marseille

N° d'ORDRE : 2

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR L'OBTENTION DU TITRE
D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

M. Raoul COULLET

Ingénieur-Chimiste U. A. M.
Licencié ès-Sciences

ÉTUDE DU FERRITE DE CUIVRE

SES CONDITIONS DE FORMATION DANS L'INDUSTRIE
MOYENS DE LE DÉCOMPOSER

Soutenue le 28 Janvier 1942 devant la Commission d'Examen

MM. P. SEVE

Président

L. MARGAILLAN

E. RAYMOND

} *Examineurs*

AVIGNON
IMPRIMERIE RULLIÈRE FRÈRES

1941

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur :

M. Fr. MARTY,
Maître de Conférences de Mathématiques
(14 juin 1940)



Doyen et Professeur honoraire :

M. A. MARCHAUD

Professeurs honoraires :

MM. M. CAULLERY, Ch. FABRY, A. VAYSSIERE, E. FABRY, J. REPELIN,
J. PERES, L. HOULLEVIGUE, J. COTTE, E. DECROCK.

Doyen : M. G. CORROY.

Assesseur : M. A. TIAN.

MM.

Professeurs :

H. BUISSON	Physique générale.
P. SEVE	Physique industrielle.
A. TIAN	Chimie générale.
M. KOLLMANN	Zoologie générale.
H. BIERRY	Physiologie.
J. BOSLER	Astronomie.
E. TRAYNARD	Calcul différentiel et intégral.
L. MARGAILLAN.....	Chimie industrielle.
G. CORROY	Géologie et Minéralogie.
P. CHOUX	Botanique générale.
E. RAYMOND	Chimie P. C. B.
R. THIRY	Mécanique rationnelle et Mécanique des fluides.

MM.

Maîtres de Conférences :

H. PRAT	Biologie végétale.
G. PETIT	Biologie animale.
C. JAUSSEMAN	Physique P. C. B.
ROGER ⁽¹⁾	Mathématiques.
L. SACKMANN.....	Mécanique des fluides.

MM.

Chargés de Conférences :

G. DENIZOT	Géographie physique et Géologie appliquée.
E. CALVET	Chimie.
N.....	Zoologie agricole.

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. E. MEISSONNIER, L. LAURENT, F. VAN GAVER, H. BIMAR

Secrétaire :

M. A. CASTELLA

⁽¹⁾ Prisonnier de guerre. Suppléé par M. E. BLANC.

A LA MÉMOIRE
DE MON PÈRE.

ÉTUDE DU FERRITE DE CUIVRE

INTRODUCTION

Nous nous étions proposé, en 1937, comme sujet de thèse, l'étude complète du ferrite de cuivre.

La question de la formation de ce composé et des moyens de le combattre dans les fours industriels avait déjà fait, à cette époque, l'objet de certaines recherches privées auxquelles nous avons apporté une contribution personnelle dans les laboratoires d'usines de la Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey.

A l'annonce de ce projet, Monsieur Démarquet, Directeur des usines de l'Oseraie (Le Pontet) et de Port-de-Bouc, nous avait suggéré d'étendre l'étude au ferrite de zinc.

En effet, le zinc et le cuivre se trouvent fréquemment dans certaines pyrites française et espagnoles en proportions telles que la teneur en zinc dépasse souvent la teneur en cuivre et il avait paru logique de conduire de front l'étude des deux composés indésirables dans l'industrie de l'extraction des deux métaux par hydrométallurgie.

En fait, par suite des énormes progrès réalisés, depuis quelques années, dans la production électrolytique du zinc et du cuivre, préalablement extraits par voie humide, il faudrait considérer ici trois cas :

- Grillage des concentrés de zinc et leur lixiviation ;
- Grillage des concentrés de cuivre et leur lixiviation ;
- Grillage des pyrites cuivreuses zincifères et leur lixiviation.

Ces trois grillages concourent tous à l'obtention de résidus dans lesquels les sels métalliques seront sous une forme soluble dans l'eau ou dans l'acide sulfurique faible.

Mais, on s'est aperçu, depuis longtemps, que l'opération du lessivage ne permettait pas d'extraire la totalité du cuivre ou du

zinc et on a cherché à améliorer le rendement qui, pour les minerais à hautes teneurs (concentrés à 25 % de Cu et plus) atteignait à peine 70 %.

Ce sont les travaux que nous signalons au cours de cette étude, travaux originaires des Etats-Unis, d'Angleterre et de Belgique qui mettent en évidence la formation des deux composés : ferrite de zinc ou ferrite de cuivre, dans le four de grillage.

En France, le traitement par voie humide de résidus de pyrite pauvres en cuivre (1 à 2 %) et en zinc (2 à 3,5 %) a dû être poussé au maximum, en vue d'obtenir un minerai convenablement décuivré pour satisfaire aux exigences des Hauts-Fourneaux et des Fonderies, acheteurs de cette pyrite grillée et lessivée.

Ce minerai renferme, en effet, jusqu'à 60-61 % de fer. Le ferrite de cuivre se forme-t-il dans un four industriel à pyrite ? Comment se répartit le fer entre le cuivre et le zinc lorsque ces deux derniers métaux sont en présence d'une masse énorme d'oxyde ferrique ?

Au point de vue de l'Economie, en général, et de l'Economie française en particulier, il importait d'étudier et de publier les conditions de formation de ces composés nuisibles au bon rendement des appareils ainsi que les moyens industriels pour les combattre et d'ajouter à la liste des savants étrangers qui se sont occupés de cette question, le nom d'un chimiste français.

Malheureusement, en ce qui concerne le ferrite de zinc, des circonstances imprévisibles sont venues apporter de grandes perturbations dans ce vaste plan.

Une année de guerre, l'impossibilité actuelle de recevoir un matériel résistant aux températures élevées (supérieures à 1.000° C.), ainsi que certains produits chimiques importés des Etats-Unis, enfin des considérations d'un autre genre, nous ont amené à abandonner provisoirement la question du ferrite de zinc.

D'ailleurs grâce à la bibliographie faite sur ce sujet, nous avons appris que ce composé était connu depuis longtemps et qu'il avait été beaucoup travaillé en Angleterre, aux Etats-Unis et en Belgique. Aussi, nous bornerons-nous à quelques comparaisons, nous promettant d'achever l'étude envisagée pour le ferrite de zinc lorsque la Paix réunirait les peuples.

Les travaux ont été exécutés dans le laboratoire de l'usine du Pontet et une partie dans ceux de l'Institut Technique Supérieur de Marseille, indépendamment de ceux que nous avons conduits

pour satisfaire aux besoins de l'usine, avec l'autorisation de Monsieur Lavaste, Directeur général de la Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, et de Monsieur Guyard, Directeur général adjoint, qui nous ont toujours encouragé dans notre tâche.

Nous souhaitons exprimer à MM. Lavaste, Guyard et Démarquet toute notre respectueuse gratitude.

Nos remerciements vont également à Monsieur le baron Thénard, Président du Conseil d'Administration de la Zone libre, qui a bien voulu connaître ce travail scientifique à portée industrielle.

Il nous est agréable de reconnaître l'aide apportée par M^r Rey, Professeur de Métallurgie à l'Université de Liège (Belgique), ainsi que celle de M^r Carl Frederic Floe, Professeur de Métallurgie à l'Université de Notre-Dame (Indiana) ; leurs notes personnelles nous ont été d'une réelle assistance.

Enfin, le « Bureau of Mines » de Washington, en la personne de Mr Gottschalk, Ingénieur à la Section des Etudes spéciales, l'Université de Utah avec son Directeur, M^r S.F. Ravitz et l'Université de Tucson (Arizona) avec M^r F.S. Wartman, l'auteur scientifique bien connu, ont eu l'extrême obligeance de demeurer en contact permanent avec nous pour répondre à tous nos besoins de documentation et nous aider de leur expérience.

Qu'ils veuillent bien trouver ici, ainsi que tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont encouragé dans nos recherches, l'expression de nos vifs remerciements pour leur étroite et généreuse collaboration.

Cette étude a été faite sous la direction scientifique de Monsieur Margaillan, Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Marseille, Directeur de l'Institut Technique Supérieur de la Chambre de Commerce, notre professeur il y a quelque vingt ans, à qui nous devons exprimer notre hommage affectueux et reconnaissant pour avoir développé en nous l'amour de la science, en général, et plus particulièrement l'amour de la Chimie, et nous avoir enseigné la probité et la minutie dans l'accomplissement de notre devoir professionnel.

HISTORIQUE

Ferrites de zinc et de cuivre

Il faut remonter à 1847 pour trouver l'origine même des ferrites avec les travaux d'EBELMAN ⁽¹⁾ qui cherche à reproduire par voie ignée le spinelle magnésien dénommé également : rubis spinelle et qui répond à la formule . Al^2O^3 , MgO .

L'étude cristallographique des spinelles synthétiques passionne les chercheurs de l'époque.

En 1851, en confirmant qu'il peut reproduire parfaitement ces pierres rares et précieuses que sont les rubis colorés par divers oxydes, EBELMAN annonce qu'il a réussi à préparer le spinelle zincifère, semblable à la gahnite naturelle ⁽²⁾ : Al^2O^3 , ZnO . Il reproduit ensuite des chromites dont celui de zinc et il est conduit, par les relations de l'isomorphisme, à remplacer dans ses préparations, l'alumine et le sesquioxyde de chrome par le peroxyde de fer. Il met alors au jour le ferrite de zinc dont il détermine la formule : Fe^2O^3 , ZnO , analogue à celle des spinelles.

Il s'agissait surtout de reproduire des espèces minéralogiques et le ferrite de zinc présentait alors pour lui la possibilité de l'identification de la « franklinite » dont la véritable nature était demeurée jusqu'alors un peu mystérieuse.

La même année M. J. PELOUZE ⁽³⁾ identifie, tout par l'effet du hasard, la ferrite de calcium. Il en donne le mode de préparation et la formule.

A la suite de ces deux précurseurs, LIST, en 1878, puis GORGEN ⁽⁴⁾ en 1887, indiquent les préparations des ferrites, l'un par voie humide, l'autre par fusion, celle des trois sulfates : zinc, fer et sodium.

Ces divers travaux sont plus des recherches de laboratoire que des études industrielles.

E. PROST ⁽⁵⁾ semble bien être le premier à considérer le ferrite de zinc dans les minerais grillés et à envisager son rôle dans la distillation du zinc. Il indique qu'il obtient le ferrite par chauffage à 1.000° C. d'un mélange des deux oxydes de fer et de zinc et il se préoccupe surtout de sa réductibilité par le charbon. Il constate ainsi que « l'oxyde double de fer et de zinc », pour employer sa dénomination, ne provoque pas de retard dans la réduction de l'oxyde de zinc, avec lequel il est mêlé, à la température de 1.100° C.

C'est véritablement la première étude ayant un caractère industriel.

Plus tard, son traité de Métallurgie ⁽⁶⁾ (1912) fera-t-il apparaître, bien que passagèrement, le ferrite de zinc comme une forme du zinc insoluble dans les acides dilués tendant à se produire au cours du grillage d'une blende ferrugineuse à haute température.

Alors que, au cours des années précédentes, HOFMAN ⁽⁷⁾ (1905), BURLEIGH ⁽⁸⁾ (1904) et WELLS ⁽⁹⁾ (1908) sont d'accord pour reconnaître la réaction d'un oxyde à fonction acide comme Fe^2O^3 sur l'oxyde de zinc, HOMMEL ⁽¹⁰⁾, en complète contradiction, prétend qu'un minerai convenablement désulfuré à basse température pourra, sans crainte de ferritisation, être porté aux températures élevées du four industriel.

BROOKS ⁽¹¹⁾ en 1913, critique cette façon de voir. Il trouve que le ferrite de zinc peut se former à basse température, sans trop préciser laquelle, non seulement par contact des deux oxydes, mais encore lorsque Fe^2O^3 est en présence de SO^4Zn , sous-entendant ainsi que le sulfate de zinc est dissocié par Fe^2O^3 à cette basse température sans que les produits de sa dissociation puissent s'opposer à la ferritisation.

Cette hypothèse a, pour nous, un intérêt particulier pour la décomposition des ferrites par SO^2 ou SO^3 ou un mélange de $\text{SO}^2 + \text{SO}^3$.

Le terme ferrite semble donc être définitivement adopté par les américains et les auteurs allemands pour définir le composé insoluble du zinc formé pendant le grillage de concentrés ou de blends impures.

De nombreuses contradictions existent cependant sur plusieurs points importants dont la température à laquelle s'amorce la réaction.

HILPERT ⁽¹²⁾, en 1909, signale en peu de mots la préparation d'un ferrite cuivreux mais par voie humide. Son exposé se borne aux recherches de laboratoire.

Les travaux, qui ont fait, jusqu'à ce moment, l'objet de comptes rendus, ne sont pas suivis méthodiquement par les divers auteurs qui se sont penchés sur la question des ferrites en général. Ce sont des résultats d'observation et de recherches isolés répondant aux nécessités industrielles du moment. Ce sont des discussions sur des hypothèses basées sur ces observations. Enfin l'existence du ferrite de zinc est unanimement reconnue par les grilleurs de blendes.

Du point de vue industriel, le mal n'est pas très grave si l'on en croit E. PROST ET VAN DE PUTTE qui démontrent qu'entre 1.150° et 1.240° C. le ferrite de zinc est réduit par le charbon sans plus de difficulté que l'oxyde de zinc. Ce n'est, cependant, pas l'opinion de V. LINDT ⁽¹⁴⁾, qui prétend que la présence du ferrite de zinc, en s'opposant à la réduction par le charbon, dans les cornues, diminue le rendement en métal.

Il se propose alors de neutraliser, en quelque sorte, la fonction acide (Fe_2O_3) du ferrite, qui deviendrait basique (FeO), et il emploie comme agent de réduction le gaz de gazogène à la température de 800° C.

E. PROST et VAN DE PUTTE ⁽¹³⁾, loins de partager le point de vue de LINDT, prouvent que la réduction est plus rapide en présence de ferrite grâce à l'oxyde ferrique qui joue le rôle de catalyseur.

MURREY HAMILTON, MC INTOSH ⁽¹⁴⁾, en 1917, mettent, eux aussi, en évidence la formation du ferrite de zinc dans le grillage des blendes comme un composé insoluble dans l'acide sulfurique dilué.

Entre temps, en 1915, les périodiques français signalent un travail sur les propriétés magnétiques d'une variété de sesquioxyde de fer magnétique; c'est alors la méthode balistique de M. CHEVALIER ⁽¹⁵⁾, qui servira plus tard à CHAUDRON et FORESTIER ⁽¹⁶⁾, puis à FORESTIER ⁽¹⁷⁾, en 1928, pour l'étude thermomagnétique et dilatométrique de la magnétite, ferrite de fer (Fe_2O_3 , FeO), et de quelques autres ferrites connus.

Ces auteurs étudient d'abord le ferrite de magnésie, dont ils mettent l'existence en évidence; ils portent tous leurs efforts sur la détermination des propriétés ferromagnétiques des composés dans lesquels Fe_2O_3 est uni à un oxyde. Ils font paraître en 1926 leurs résultats sur les ferrites de nickel, de cuivre, de plomb, de baryum de calcium, de cadmium et de zinc.

CURIE (cité par CHAUDRON et FORESTIER) fait l'étude classique sur la magnétite qui sert de base aux autres chercheurs.

Les divers ferrites sont classés d'après leur susceptibilité spé-

cifique. On constate que les ferrites de cuivre et de zinc occupent, sur le tableau, respectivement la première et la dernière place (PASCAL) ⁽¹⁸⁾.

A. SERRES ⁽¹⁹⁾, puis R. FORRER ⁽²⁰⁾, en 1929, continuent dans cette voie ; ils délinissent les susceptibilités en fonction de la température et indiquent, par l'application d'une formule, quelles doivent être les valeurs des constantes et du point de CURIE.

Bref, nous sommes là en présence d'un travail énorme de physiciens sur la structure cristalline et sur les propriétés physiques d'un ordre spécial : renseignements précieux et pleins d'enseignement qui seront notés sur le traité classique de PASCAL ⁽¹⁸⁾ mais auxquels les grilleurs de concentrés ou de blends n'attachent pas grand intérêt faute d'application pratique et immédiate dans leur industrie.

Laissant momentanément de côté la métallurgie par voie ignée, voyons ce que pensent du ferrite les électrométallurgistes.

C'est toujours le composé du zinc qui fait l'objet des efforts des chercheurs. La question atteint une acuité toute spéciale en Angleterre et aux Etats-Unis.

Le ferrite de zinc est l'écueil auquel se heurte le procédé du lessivage. Sa quasi-insolubilité dans l'acide sulfurique dilué rend sa présence dans les résidus du grillage encore plus indésirable que dans le procédé par voie sèche, aussi bon nombre d'auteurs cherchent-ils à mieux connaître ses conditions de formation.

O. RALSTON ⁽²¹⁾ considère le fer comme le pire ennemi du zinc dans le cas particulier de minerais riches en fer surchauffés dans une atmosphère oxydante. Il s'agit de produire dans le four le maximum de sulfate soluble et il constate, dans une marmatite, dans laquelle le sulfure de fer est en solution solide avec le sulfure de zinc, l'insolubilisation de 40 % du zinc total engagés sous forme de ferrite.

Mc CALLOM et F. E. LEE ⁽²²⁾ parviennent, à l'usine de Trail, dans la Colombie britannique, à décomposer le ferrite par un courant de gaz sulfureux vers 400-500° C. pour obtenir SO_4Zn et Fe_2O_3 ; mais les détails ne sont pas publiés. Le procédé est couvert par un brevet ⁽²³⁾ selon lequel la température de raffinage serait de 650° en présence d'un catalyseur. Le rendement total atteint est annoncé égal à 99,2 %.

Pour l'application du procédé électrolytique, TAINTON ⁽²⁴⁾ ne s'inquiète nullement de la présence du ferrite de zinc dont il vient

à bout en lessivant avec un acide à 30 % peu usité dans les méthodes de lixiviation mais qui par réaction lui permet d'élever la température à 100° C., très favorable à la dissolution du ferrite. Dans ce cas, on entraîne tout le sesquioxyde de fer combiné et une purification sérieuse s'impose pour envoyer à l'électrolyse une solution ne renfermant pas plus de 30 mgr/litre de fer.

Les conclusions de GUILLISEN ⁽²⁵⁾, en 1927, confirment ce que RALSTON a écrit en 1921, avec cette innovation que la température de la réaction commençante peut être déterminée avec un galvanomètre différentiel Lechatelier-Saladin.

E. SWARTZ et C. KRAUSKOPF ⁽²⁶⁾, en étudiant les conditions de formation du ferrite de zinc, prétendent que la réaction est complète en une heure à 650° C. ou au-dessus. Cette conclusion est très discutée par HANLEY, CLAYTON et WALSH ⁽²⁷⁾, qui déclarent que les variables : temps et température ont une influence énorme sur la formation du corps. KRAUSKOPF cependant indique un moyen rapide et infaillible pour la détection du ferrite, celui de l'utilisation des rayons X et recommande de mélanger à la charge de la chaux ou mieux de la magnésie qui, à 950°, décomposent le ferrite. OLDRIGHT ⁽²⁶⁾, en discutant l'application industrielle du procédé, attire l'attention sur la quantité d'acide supplémentaire qu'il faudra ajouter pour lessiver en présence de chaux ou de magnésie. Il ajoute en outre que la magnésie, dans une solution industrielle, ne donne rien de bon.

Reprenant l'étude de E. PROST et VAN DE PUTTE ⁽¹³⁾, V. TAFFEL et H. GROSSE ⁽²⁸⁾ vérifient qu'à 1.050° C. le ferrite est réduit par le charbon aussi rapidement que l'oxyde et ils établissent qu'aux températures inférieures, 950°, la réduction est un peu plus lente.

En 1930 et 1931, KATO et TAKEI ⁽²⁹⁾, puis KITTEL et HUTTIG ⁽³⁰⁾ font des recherches scientifiques sur la température critique de magnétisation de divers mélanges dont le domaine n'est pas celui du métallurgiste.

GUILLISEN et VAN RYSELBERGHE ⁽³¹⁾ supposent que la réaction atteint un équilibre, mais PAULUS A. ⁽³²⁾ combat cette hypothèse.

Cherchant à récupérer le zinc du ferrite en vue du procédé électrolytique, OLDRIGHT et NICONOFF ⁽³³⁾ reprennent l'idée de LINDT ⁽¹⁴⁾ sur la réduction par un gaz renfermant de l'oxyde de carbone. Au moyen du gaz d'éclairage, ils parviennent à réaliser une réduction partielle de Fe_2O_3 du ferrite en FeO . En traitant par un mélange de CO et de CO_2 à 50 % d'oxyde de carbone, ils arrivent au bout d'une heure à 650°-700° à dégager 75 % du ZnO du ferrite.

Cette proportion s'élève à 85 % par l'emploi d'un gaz renfermant un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de méthane. Ils étudient en détail l'emploi d'autres mélanges réducteurs qui tous conduisent à l'obtention de Fe^3O^4 et même FeO . Ces résultats sont confirmés et complétés la même année par RALPH R. HULTGREN ⁽⁶³⁾.

Enfin, nos investigations documentaires sur le ferrite de zinc prennent fin avec l'étude de REY et BAIWIR ⁽³⁴⁾, de l'Université de Liège, publiée en 1935.

Les auteurs, reprenant les deux conclusions apparemment contradictoires de PROST ⁽¹³⁾ et de TAFFEL ⁽²⁸⁾, démontrent, dans leurs essais de laboratoire, que la réduction du ferrite par du poussier de charbon est plus lente, au début de l'opération, que la réduction d'un mélange d'oxydes de fer et de zinc à la température de 1.000° - 1.020° C.. Cela tient à la réduction préliminaire de l'oxyde de fer qui retarde la distillation du zinc. Cette conclusion est conforme à l'opinion des métallurgistes qui ont constaté une allure toujours irrégulière dans le traitement des supergrillés riches en fer.

Dans l'étude bibliographique des ferrites, le chercheur est impressionné par l'abondance des travaux concernant le ferrite de zinc et aussi par la rareté des rapports intéressant le ferrite de cuivre.

Abondance toute relative mais pauvreté saisissante ; le contraste n'en est que plus frappant.

Est-ce dire que le ferrite de cuivre n'a pas eu le même attrait que le ferrite de zinc ?

Les industries du zinc et du cuivre ne sont pas d'un même âge. Celle du cuivre remonte aux temps les plus anciens ; le métal était d'usage courant chez les Grecs et les Romains. La fabrication du zinc est relativement récente. 1743 ! date de la première usine ; mais ce n'est que vers 1840 que le zinc prend une importance commerciale. Aussi, faut-il attribuer une bonne part de l'intensité et de la diversité des recherches sur le zinc à l'extension rapide de cette industrie et, par suite, à l'augmentation du nombre de chercheurs soucieux d'améliorer le rendement des opérations à une époque où les offres et les demandes se font plus pressantes.

Le ferrite de cuivre n'a pas donné lieu à un aussi grand nombre de recherches — publiées ou non — aussi, la documentation est-elle très restreinte. La bibliographie courante et classique a surtout trait aux réactions physiques du ferrite de cuivre et elle est insuffisante du côté industriel.

PELOUZE et FREMY ⁽³⁵⁾ (édition de 1865), WURTZ ⁽³⁶⁾ dans son

dictionnaire (1882) ne paraissent pas avoir eu connaissance de ce composé, alors que celui de WATTS (*) (1883 et 1889) le mentionne en se référant aux travaux de LIST en 1878.

Tout juste, trouvera-t-on dans le supplément de WURTZ (1903), la formule d'un ferrite hydraté à 5 molécules d'eau, obtenu par voie humide et calcination ⁽³⁷⁾ (selon *Deutsch Chem. Gesell.* 1878, p. 1512).

HILPERT ⁽¹²⁾ signale qu'il a préparé un ferrite cuivreux Cu^2O , Fe^2O^3 par fusion ou par compression des deux oxydes, suivie de calcination à 1.000°C . Ces préparatifs lui servent à étudier les propriétés magnétiques du composé.

Jusqu'au traité classique de Métallurgie de PROST ⁽⁶⁾ (1912), si complet pour l'époque sur les combinaisons du zinc, qui montre une défaillance évidente pour ce qui a trait au cuivre.

SCHNABEL ⁽³⁸⁾ demeure également muet sur ce sujet. Et cependant, en 1929, E. L. JORGENSEN ⁽³⁷⁾, discutant les travaux de HANLEY, CLAYTON et WALSH ⁽²⁷⁾, déclare avoir eu connaissance d'un composé insoluble du cuivre, similaire au ferrite de zinc, à l'occasion du grillage de concentrés à très grande finesse. Il constate des difficultés réelles pour en extraire le cuivre par voie humide. TANTON ⁽³⁹⁾, fait la même remarque; selon des essais préliminaires, le lessivage avec un acide à 2 % (soit 1°Bé) donnerait un taux d'extraction du cuivre de 30 % alors qu'en portant cette concentration à 10 % (acide à 9°Bé). Ce taux serait voisin de 100 %. Aucune analogie avec le ferrite de zinc dont les solubilités seraient respectivement : 78 % et 92 % dans les acides à 2 % et à 20 % (18°Bé).

L'étude de H. FORESTIER, dont il a été question précédemment, se place en 1928. Elle a trait à l'analyse thermomagnétique de plusieurs ferrites. Elle est exposée in-extenso dans le traité de PASCAL ⁽⁴⁰⁾.

Il faut arriver en 1933 pour avoir la communication de Edgar A. ASHCROFT ⁽⁴¹⁾, résumant les essais effectués au cours des années 1928 à 1933. Sur des minerais dont la richesse en cuivre varie entre 7 et 17 %. Mais ce compte rendu traite plus spécialement la fabrication électrolytique du cuivre et on ne trouve qu'une mention très brève sur le ferrite et sa température de formation.

La rédaction de cette partie du texte donne l'impression d'une

(*) Watt's dictionary Longmans, Green and Co 1883, vol. 3 et 1889, vol. 2, p. 547.

répétition alors que l'on souhaiterait mieux trouver une conclusion basée sur des résultats chiffrés.

Enfin, WARTMAN et THOMPSON ⁽⁴²⁾ font une étude qui a son écho dans une publication française ⁽⁴³⁾. Les auteurs entreprennent de vérifier les résultats de J. D. SULLIVAN dont le rapport est demeuré privé jusqu'alors. Si l'on en croit ce dernier chercheur, le chauffage prolongé pendant 3 heures à une température inférieure à 800° ne provoquerait pas la formation de ferrite. Erreur profonde, comme le démontrent WARTMAN et THOMPSON, puisqu'à 650° la formation est déjà importante (67 %) après 1 heure et la réaction continue avec la durée du chauffage.

A la vérité, les essais exposés sont, en quelque sorte, transposés au ferrite de cuivre, ceux de G. PROST et VAN DE PUTTE ⁽¹⁹⁾ pour le ferrite de zinc. C'est la même idée qui domine. La question d'une réaction limitée, dont ils ont émis l'hypothèse un moment, est également rejetée. Il y a ici également une certaine analogie avec le travail de GUILLISEN ⁽⁴⁴⁾.

Enfin, identification aux rayons X comme celle effectuée par SWARTZ et KRAUSKOPF ⁽²⁶⁾.

L'étude se distingue cependant par la détermination, incomplète, il est vrai, de la solubilité des ferrites cuivreux et cuivrique dans divers acides. Elle constitue, à nos yeux, l'examen le plus complet jusqu'à ce moment parmi les comptes rendus publiés. Sur les bases de ce travail, GURDON MONTAGUE BUTLER ⁽⁵¹⁾, réussit à détruire le ferrite de cuivre par chauffage soit avec un sulfure métallique décomposable, ou un minerai sulfuré, soit avec un mélange de $\text{CO} + \text{CO}^2$. Mais il faut se garder de conclure que là s'arrêtent les recherches.

Certains industriels français se sont également préoccupés de cette forme insoluble du cuivre préjudiciable à l'obtention d'un bon rendement de l'extraction du cuivre par lessivage des résidus de pyrite. Les résultats des essais entrepris, en vue de récupérer un métal dont le cours était élevé, sont restés privés.

F. S. WARTMAN ⁽⁴⁵⁾, dans ses essais de grillage de concentrés de cuivre, propose en 1937, deux méthodes pour combattre le ferrite formé pendant le grillage selon le procédé du « flash-roasting » (grillage à la flamme dans un four vertical spécial) à une température voisine de 1.000° C.

La première, qui consiste à mélanger le résidu avec du sulfure, ne donne des résultats satisfaisants que vers 1.050° à condition de

lessiver ensuite au sulfate ferrique. Rendement 99 % du cuivre. La deuxième réédite les essais de réduction de OLDRIGHT ⁽³³⁾ au moyen de gaz réducteurs tels que le mélange oxyde de carbone + gaz carbonique ou hydrogène + vapeur d'eau. Il s'agit surtout pour le but poursuivi de dissoudre le cuivre en laissant le fer sous une forme insoluble dans les réactifs du lessivage.

Enfin pour clore cet historique, il est intéressant de signaler l'existence dans la nature du ferrite cuivreux (Cu FeO^2) dénommé : *Delafoosite*, que l'on a trouvé dans les mines de Bisbee (Arizona) et de Kimberley (Nevada). Ce minerai, récemment étudié par RAMDOHR ^(a), a une structure cristalline identique à celle du ferrite cuivreux artificiel de SOLLER et THOMPSON ⁽⁴²⁾. Sa densité est 5,52, bien que FRIEDEL ^(b) trouve 5,07.

Ainsi qu'on le voit, nous nous trouvons en présence d'études diverses et souvent contradictoires ou imprécises parce que le mode opératoire de préparation n'est pas identique.

Nous nous proposons de tirer le meilleur enseignement de cette documentation pour établir d'une façon définitive une confrontation avec nos résultats expérimentaux et élucider certains détails un peu négligés à notre sens.

Nous ne nous occuperons que du cas du ferrite de cuivre industriel pour dénommer ainsi celui qui se forme par voie sèche et réaction entre les deux oxydes sur toute l'étendue des températures industrielles jusqu'à 1.000° C.

Nous aurons à tirer profit des expériences rapportées dans les divers comptes rendus de la bibliographie soit pour combattre le ferrite à sa naissance, soit pour le détruire après sa formation et nous apporterons une contribution toute personnelle surtout pour le composé du cuivre qui reste un peu méconnu (c).

(a) Zentralblatt für Mineralogie (pp. 289-303, 1937).

(b) American mineralogist (23, mars 1938, pp. 175-176).

(c) La question de la récupération de tous les métaux nécessaires à l'Economie Nationale Française est plus que jamais de première importance actuellement (août 1941).

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Fours et Pyromètres

On a utilisé deux fours électriques ; ce sont des fours à tube fonctionnant sous 110 volts, 50 périodes.

Four n° 1. — Le premier de ces fours a été spécialement construit par le Laboratoire Industriel de la Société de Saint-Gobain pour les études du Laboratoire de l'Oseraie. Il peut atteindre 1.000° C.. Il se compose d'un tube rainuré en quartz de 800 ^{mm}/_m de long, 60 ^{mm}/_m de diamètre intérieur et 5 ^{mm}/_m d'épaisseur, suspendu à l'intérieur d'un cylindre creux de 50 ^{mm}/_m de diamètre, à double paroi remplie d'amiante en fibre qui parachève l'isolement déjà constitué autour du tube par une enveloppe d'air au repos.

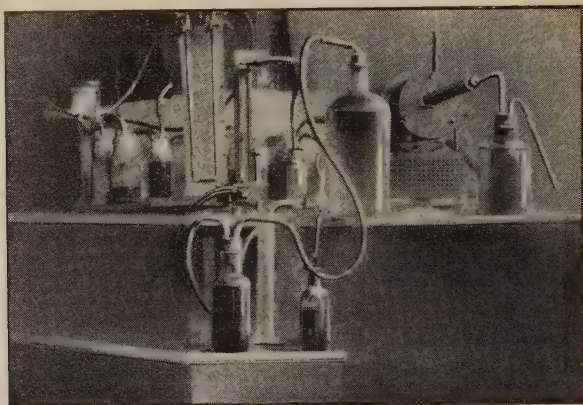
La résistance chauffante, constituée initialement par 12 m. 50 de ruban R.N.C. 3, est à présent remplacé par la même longueur de ruban R.C.A. 44 de la Société Anonyme de Commentry-Fourchambault et Decazeville, Acières d'Imphy. Elle est logée dans les rainures du tube sur 50 ^{mm}/_m de longueur. Les extrémités libres sont maintenues par des colliers en fer ; convenablement isolées par un double tube silice et en pyrex, elles sortent de la carcasse pour être connectées directement au secteur en passant par un rhéostat de réglage. Le ruban est maintenu dans les rainures par une double couche de ciment d'alundum pur, recouverte par un enduit composé d'un mélange de magnésite et de ciment d'alundum. Enfin, deux enroulements de corde d'amiante complètent l'isolement.

Deux flasques amovibles en fibro-ciment ferment la carcasse.

Le tube émerge de 70 $\frac{m}{m}$ de chaque côté des flasques pour recevoir quelques spires de tuyau de plomb dans lesquelles circulera l'eau de réfrigération afin de protéger les bouchons en caoutchouc qui ferment le four.

L'un de ces bouchons, côté entrée, est percé de deux trous pour le passage du thermocouple ATE-BTE et d'un tube pour le soufflage de l'air ou du mélange de gaz.

La canne pyrométrique, construite et étalonnée par le même Laboratoire Industriel, est relié à un galvanomètre Richard étalon, gradué en millivolts. Il est possible de lire sans difficulté le dixième de millivolt, représentant pour cette canne : 4° C.



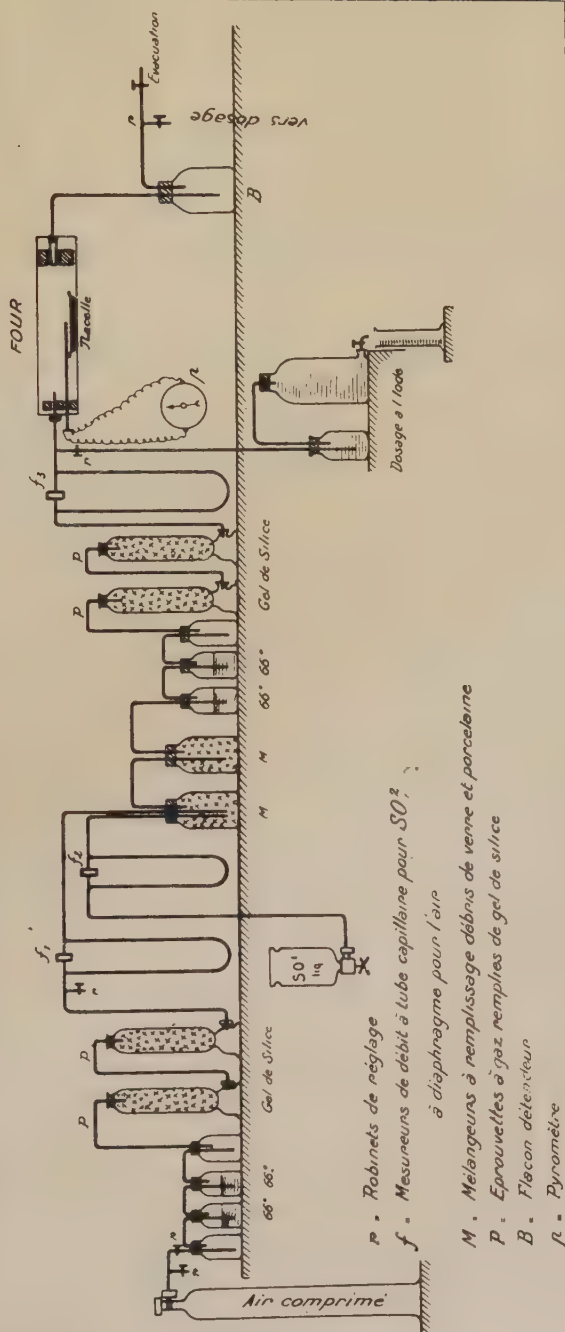
FOUR n° 2

L'autre bouchon ferme la sortie du tube ; il est traversé par un gros tube en verre Pyrex relié à un flacon de 1.000 cc., lequel communique par un système de robinets en verre soit avec l'appareillage de dosage de gaz, soit avec l'extérieur.

A l'intérieur du four, une précaution supplémentaire protège les bouchons en caoutchouc. Elle consiste en un bouchon en volvic percé de plusieurs canaux en vue de soustraire à la carbonisation le caoutchouc obturateur. En outre, deux rondelles de carton d'amiante sont fixées sur le bouchon en caoutchouc.

Four n° 2. — La même installation de détail est faite pour le deuxième four à baguettes chauffantes permettant d'atteindre 1.250° C.. Il est fourni par la Société Prolabo et nous renvoyons au catalogue 1929, figure 3 300, pour les détails. Le matériel pyrométrique se

DESSICATION DE L'AIR ET DU MÉLANGE SULFUREUX PRISES POUR DOSAGE SO_2 À L'IODE



compose d'un couple Platine-Platine-Rhodié et d'un galvanomètre gradué en degrés centigrades. Les divisions s'élèvent de 20° en 20° C.. Le tube en quartz mesure $850 \text{ }^{\text{m}}_{\text{m}}$ de longueur et $35 \text{ }^{\text{m}}_{\text{m}}$ de diamètre intérieur.

Les deux cannes pyrométriques avec leur galvanomètre et leur cordon ont été soigneusement vérifiées avec la naphthaline, le plomb, le soufre, l'argent et l'or. Le matériel de Prolabo a été étalonné à l'Institut de Chimie de Marseille par comparaison avec deux pyromètres optiques de Féry étalons.

Dessiccation de l'air et du mélange gazeux

L'air est fourni en tubes de 7 m^3 , bien qu'il ait été extra desséché par l'usine qui le livre, on a constaté des irrégularités dans son degré de dessiccation. Aussi, avons-nous complété nos fours par des installations destinées à retenir l'humidité encore existante.

D'ailleurs, le gaz sulfureux livré en siphon a besoin également d'une bonne dessiccation.

Elle est réalisée par le passage dans deux barboteurs, en série, à demi remplis d'acide sulfurique à 66° et achevée dans deux colonnes à gel de silice.

L'air desséché est rendu sulfureux en traversant deux mélangeurs à remplissage de petits morceaux de pierre ponce sèche dans lesquels plonge la tuyauterie venant du débitmètre relié au siphon d'anhydride sulfureux. Le mélange est alors desséché par barbotage dans l'acide à 66° B° avant d'entrer dans le débitmètre général mesurant le volume litres-heure pénétrant dans le four.

Une dérivation, en tête du four, est reliée à l'analyseur du mélange.

A la sortie du four, la même installation pour prélever les gaz de queue permet de contrôler à tout instant la teneur des gaz.

Les barboteurs ne sont pas des simples tubes plongeurs ; ils sont constitués par des couronnes en plomb percées de trous de même diamètre disposés de part et d'autre selon deux cercles concentriques, intérieur et extérieur, aux couronnes, et dans un même plan horizontal. Cette disposition multiplie les points de sortie du gaz à dessécher.

CHAPITRE II

Sur la dénomination

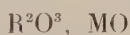
Dans la combinaison des oxydes ZnO ou CuO avec Fe^2O^3 aboutissant à la formation d'un corps défini dans lequel ZnO et CuO perdent leurs propriétés, la plupart des auteurs voient une réaction de neutralisation de l'oxyde ferrique, regardé comme acide faible, par les oxydes de zinc ou de cuivre dont la fonction est basique ou moins acide que Fe^2O^3 .

Selon SWARTZ et C. KRAUSKOPF ⁽²⁶⁾, la réaction entre oxydes serait plus active que les réactions faites en milieu aqueux.

Le produit résultant de cette neutralisation est alors assimilé à un sel ayant des propriétés physiques et chimiques bien déterminées et toutes différentes de celles des deux constituants pris séparément.

La majeure partie des chercheurs le dénomme : ferrite alors que quelques-uns emploient le terme de « ferrate » (MURRAY HAMILTON et Mc INTOSH ⁽⁴⁶⁾, FLOE et DRUCKER ⁽⁴⁷⁾).

La formule reconnue par tous est représentée par : $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{MO}$ dans laquelle M est le métal à fonction basique. M peut être : Zn, Cu, Ca, Mg, Mn, Pb (tous ferrites connus) et même Fe. Les ferrites appartiennent donc au groupe des spinelles de formule générale :



où R peut être Fe ou Al,

et M. un radical basique.

Par isomorphisme, le chrome donne un radical acide : Cr^2O^3 qui fournit des chromites de formule générale : $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{MO}$.

Jusqu'à l'oxyde de cobalt : Co^2O^3 qui peut être ajouté à la série des oxydes acides (WELLS). Le vert Rinman est considéré comme cobaltite de zinc : $x \text{ZnO}, \text{Co}^2\text{O}^3$.

Cette écriture des spinelles vient de subir tout récemment (1939) une profonde modification. Il est d'usage à présent de grouper les 4 oxygènes autour du métal divalent, à cause du schéma cristallographique (RIESENFELD : Lehrbuch des anorg. chem. 2^{me} éd. 1939). Les ferrites s'écrivent alors : $\text{Fe}^2(\text{ZnO}^4) \text{Fe}^2(\text{CuO}^4)$ comme $\text{Al}^2 (\text{MgO}^4)$ et $\text{Al}^2 (\text{CoO}^4)$.

FRÉMY (⁶⁴), attribue à l'oxyde ferrique le nom d'acide ferreux qui fournit des ferrites, en se combinant aux différentes bases.

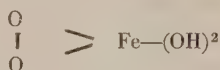
Son ouvrage, précieux par son âge, traite, en effet, le cas des ferrites de soude, de potasse, de chaux et même celui de zinc. C'est également l'opinion de HANLEY, CLAYTON et WALSH (²⁷) qui dénomment les trois oxydes de fer, d'après leur valence, de la façon suivante :

Acide hypoferreux :	$\text{FeO}, \text{H}^2\text{O}$	valence 2	donnant des	hypoferrites
— ferreux :	$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$	— 3	—	ferrites
— ferrique :	$\text{FeO}^3, \text{H}^2\text{O}$	— 6	—	ferrates

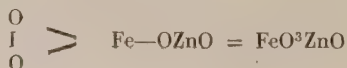
Le terme de ferrate attribué à un corps répondant à la formule Fe^2O^3 , MO, est impropre.

Si quelques auteurs l'ont employé c'est vraisemblablement soit à cause du nom d'oxyde ferrique qu'ils ont considéré comme l'anhydride de l'acide ferrique, par analogie avec l'acide sulfurique, soit encore pour rappeler les sels doubles que fournit son isomère, l'alumine avec le zinc : l'aluminate de zinc par exemple qui est la spinelle zincifère : $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{ZnO}$.

A l'encontre de cette opinion, la comparaison avec l'oxyde chromique, qui donne des chromites, comme le chromite de zinc, $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{ZnO}$ isomorphe du ferrite, ne laisse subsister aucun doute sur l'emploi du terme ferrite puisque, au surplus, les chromates sont les sels de l'anhydride chromique CrO^3 , comme les ferrates sont les sels de l'acide ferrique ; l'existence de ce dernier a bien été mise en évidence, depuis longtemps, par FRÉMY (⁶⁵), qui en donne la formule : $\text{FeO}^3, \text{H}^2\text{O}$. PASCAL (⁶⁶) fait mieux ressortir l'hexavalence du fer en indiquant la formule développée :



Le ferrate de zinc, par exemple, aura pour formule :

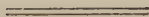


WURTZ (⁶⁷) signale que la formule FeO^3 de l'acide ferrique a été confirmée par J. de MOLLINS (⁶⁸).

La préparation des ferrates de zinc, de cuivre ou de tout autre métal par contact direct n'est mentionnée dans aucun ouvrage. Leur obtention n'est possible, selon PASCAL, que par double décomposition du ferrate de Baryum par les sels correspondants métalliques, argent, cuivre, plomb, zinc, nickel, cobalt, aluminium, thallium. La confusion des ferrates avec les ferrites est donc impossible.

En outre, HANLEY (²⁷) fait observer qu'il n'y a aucun rapport à faire avec le ferrite que l'on rencontre dans l'étude métallographique des aciers qui constitue un fer pur exempt de carbone.

Regrettant que le même terme serve à désigner deux corps entièrement différents, il recommande de faire toujours suivre le mot ferrite du nom du métal combiné à l'oxyde de fer.



CHAPITRE III

Modes de préparation

Des auteurs qui ont étudié le ferrite de cuivre, bien peu nombreux en réalité, la plupart ont cherché à préparer un produit de grande pureté en vue des examens de science pure auxquels il était destiné.

Les divers modes de préparation connus à ce jour sont peu différents. C'est l'intimité du mélange qui est recherchée en combinant les méthodes par voie humide et par voie sèche.

Le traité de PASCAL ⁽⁴⁰⁾ recommande le seul procédé de FORESTIER (1928) comme devant donner un produit pur : il consiste à précipiter ensemble les deux oxydes, oxyde à fonction acide et oxyde jouant un rôle basique, à partir d'un mélange titré d'une solution de bichlorure de cuivre et d'une solution de chlorure ferrique, pour que les proportions finales de Fe_2O_3 et de CuO soient équimoléculaires.

Le mélange des oxydes ainsi obtenu est lavé puis séché à l'étuve ou calciné à haute température = 900° à 1.000° C. pendant un temps plus ou moins long, selon l'étude à poursuivre.

FORESTIER, pour l'examen thermomagnétique, calcine pendant 10 heures à 1.000° C.

LIST, bien longtemps avant (1878), traitait une solution de chlorure ferrique par l'oxyde voulu et il obtenait le ferrite par dessiccation du précipité.

Le méthode de FORESTIER est plus exacte selon PASCAL.

Dans le procédé par voie ignée, HILPERT ⁽¹²⁾ (1909), a recours à la fusion à 1.000° C. de blocs comprimés d'un mélange convenable d'oxydes ferrique et cuprique, mais il préconise également la précipitation des deux sels.

Enfin, J.D. SULLIVAN, dont l'étude est citée par les Américains comme étant à la base des recherches entreprises en Amérique, utilise le même procédé mais sans compression.

Il est utile de préciser ici que cet auteur, dont le nom est à l'origine des études vraiment importantes faites sur la demande du « Bureau of Mines » de Washington, prépare le ferrite à partir de

l'oxyde ferrique obtenu en précipitant $\text{Fe}(\text{OH})^3$ du sulfate ferrique par l'ammoniaque, l'hydrate est séché, calciné et tamisé au n° 200.

Il renferme : 69.75 % de fer au lieu de 69.94 % (titre théorique). L'oxyde de cuivre est fourni par les Etablissements Baker et il est tamisé au n° 200. La documentation ne donne d'ailleurs pas davantage de détails.

Cette idée est reprise en 1934 par WARTMAN et THOMPSON (*) pour préparer le ferrite cuivreux en calcinant le mélange à 1.120°C . pendant 15 minutes. Ils obtenaient un résidu dont les teneurs en Fe et en Cu se rapprochent de celles du ferrite cuivreux : Cu^2O , Fe^2O^3 à 0,2 %, près.

Mais leur préparation fondamentale associe la méthode par voie humide à la méthode par voie sèche.

Pour assurer un contact intime entre chaque molécule d'oxydes, ces auteurs rejettent le procédé qui consiste à peser directement une quantité de chlorure de cuivre et de fer à cause de l'incertitude des dosages due à l'hydratation des deux corps. Ils utilisent deux méthodes :

— 1) Mélange de 2 solutions de FeCl^3 , $6\text{H}^2\text{O}$ (Baker) et de CuCl^2 , $2\text{H}^2\text{O}$ (Baker) pour mettre en présence : 1 Cu pour 2 Fe.

Précipitation par une lessive de potasse ajoutée en une seule fois et en quantité suffisante pour précipiter les sels de fer et de cuivre avec un léger excès de KOH.

Lavages par décantation jusqu'à ce que les eaux ne réagissent plus au nitrate d'argent et séchage au four électrique à 120°C .. Ils obtiennent ainsi un mélange renfermant une certaine quantité d'eau d'hydratation.

— 2) Dissolution séparée dans l'acide nitrique concentré des quantités nécessaires de feuille de cuivre électrolytique et de fer « Armco » pour soudure.

Mélange des deux solutions, dilution, précipitation du mélange d'oxydes par un mince filet de soude caustique à 5 % chaude avec agitation continue.

Lavage par décantation 7 à 8 fois, dessiccation à 120°C . pendant deux jours, broyage au tamis de 80 mailles.

Chauffage aux diverses températures entre 600° et 1.000° .

(*) Study of the Preparation and Properties of the ferrites of copper by Albin Jerome Thompson (Arizona's Univ. Thesis).

Dans ces conditions, on n'obtient pas une réaction complète, même lorsqu'on met un grand excès de CuO par exemple 1,8 CuO pour 1 Fe^2O^3 . On arrive à former 97 % de ferrite en chauffant à 1.040°C . pendant une demi-heure lorsque les proportions sont équimoléculaires ou une heure à 900°C . dans le cas d'un fort excès de CuO .

L'auteur, attribuant la diminution du ferrite formé, lorsqu'on augmente la teneur en CuO , à une certaine agrégation des oxydes au moment de la précipitation, préfère faire une seconde précipitation en versant très lentement la lessive dans un grand volume de solution diluée et agitée continuellement.

Mais, la ferritisation, dans ces conditions, n'est pas améliorée.

Enfin, en portant l'excès de CuO à 5 équivalents pour 1 équivalent de Fe les résultats ont été pratiquement inchangés.

En définitive, les auteurs font appel à la précipitation par une lessive caustique pour assurer le contact le plus intime entre les deux hydroxydes dès leur formation.

Mais ils obtiennent un composé qui renferme 5 mol. d'eau = CuO , $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Le dictionnaire de WURST (p. 723, suppl. 1903) le signale ainsi selon Deutsch. Gesellsch. 1878-1512.

Enfin, BUTLER ^(a) adopte le procédé de THOMPSON et il obtient un ferrite à peu près pur en épuisant le résidu de la calcination à 900°C . (une heure) par une solution bouillante de cyanure de sodium à 75 grammes par litre qui dissout CuO non combiné.

Mais la teneur en fer de ce produit ainsi débarrassé de l'oxyde de cuivre en excès, est plus élevée que celle qui répond à la formule du ferrite. Elle comprend, en effet, le Fe^2O^3 lié à la formule du ferrite et l'oxyde ferrique libre qu'il n'est pas possible d'éliminer seul.

Il s'ensuit que la teneur en Cu de ce mélange est plus faible que la teneur théorique et le produit sera d'autant plus pur que le pourcentage de cuivre insoluble dans la solution de KCN approchera de 26,57, titre calculé d'après la formule : Fe^2O^3 , CuO .

Dans cette étude, à portée purement industrielle, nous avons employé l'unique procédé d'obtention par voie sèche et nous avons

(a) Methods for the decomposition of Copper ferrite (Univ. Arizona 1934).

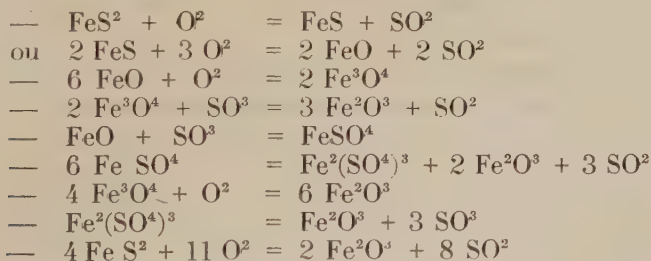
choisi, dans ce but, les oxydes de fer et de cuivre provenant de la décomposition thermique des sulfates ferrique et cuivrique.

Si dans un four de grillage la ferritisation a lieu, elle ne peut, vraisemblablement, se faire que lorsque les oxydes sont en présence, donc sur les étages inférieurs. On a bien émis des hypothèses sur la ferritisation éventuelle du sulfate de cuivre par Fe^2O^3 . Nous examinons ce cas à la page 181 dont la conclusion est évidente, sans aucune expérience. Mais, une étude, pour être complète, doit examiner tous les cas, afin d'en extraire la vérité et détruire les idées préconçues.

L'idéal, pour un bon rendement du lessivage des résidus, généralement par un acide faible (100 gr./l.) et froid, du moins en France, serait d'obtenir tout le cuivre à l'état de sulfate et le fer à l'état d'oxyde insoluble.

Même si cela est réalisé, il y a nécessité de faire l'extraction du cuivre, non par l'eau seule, mais par l'acide faible, pour éviter la rétrogradation de ce métal sous l'influence de certains agents, tels que : ZnO , le sulfate basique : Cu SO^4 , CuO et les alcalino-terreux.

Il s'ensuit que nous avons en présence du sulfate de cuivre normal Cu SO^4 , et son produit de décomposition CuO , et un oxyde de fer, Fe^2O^3 , qui provient des réactions suivantes dans le four :



Nous avons donc le choix entre : FeS^2 , $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$ et $\text{Fe}(\text{SO}^4)$ comme corps producteurs de Fe^2O^3 par calcination.

Nous aurons l'occasion plus loin, de consacrer un chapitre sur les matières premières employées et nous reviendrons sur ce point.

On a donc, dans un résidu de pyrite cuivreuse, une masse considérable d'oxyde ferrique : Fe^2O^3 dont il est le minerai commercial — environ 86 % — à côté d'une quantité de CuO de moindre importance, soit environ 2 % de cuivre au maximum.

Dans le minerai cru, on peut admettre que les sulfures métalliques sont fondus ensemble, intimement liés. Au cours du concassage et des diverses phases de préparation avant l'expédition à l'usine de

grillage, puis au cours du grillage proprement dit, cette association est en partie détruite. Quelques minerais décrépitent, éclatent, lorsqu'ils tombent sur un étage très chaud ; on s'en rend finalement compte par l'examen de la granulométrie du résidu grillé comparée à celle du minerai cru.

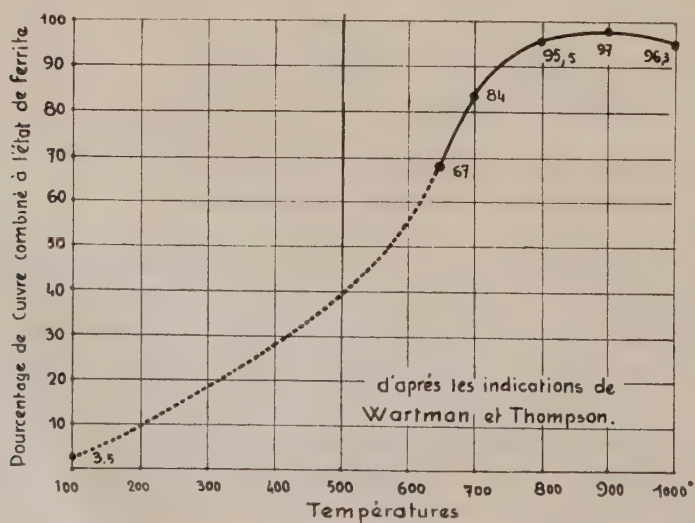
De telle sorte que nous sommes portés à croire que l'intimité, tant recherchée par la plupart des auteurs précités, pour avoir une réaction complète, peut, en réalité, être bien moins grande.

Nous croyons par conséquent mieux nous rapprocher des conditions industrielles en travaillant sur des mélanges d'oxydes finement broyés pour passer au tamis n° 100 (ouverture de la maille 0 $\frac{m}{m}$ 17) et il n'est pas sans intérêt de savoir ce qui se passe lorsqu'on substitue la préparation par voie ignée à la formation par voie humide.

Température de formation

En effet, selon ce dernier procédé, WARTMAN et THOMPSON ⁽⁴²⁾ mettent en évidence la formation de ferrite de cuivre dès 110°. Environ 3,5 % du cuivre seraient déjà engagés sous cette forme insoluble. C'est dire que l'on ne pourrait éviter la combinaison au cours du grillage. D'après les mêmes auteurs, à 650° C. ce pourcentage de cuivre combiné s'élève à 67 % du cuivre total, après une heure de chauffage seulement.

Nous portons d'ailleurs les résultats indiqués sur le graphique ci-dessous, résultats qui sont très alarmants.



E. A. ASHCROFT ⁽⁴¹⁾ est également très pessimiste. Il annonce que le ferrite commence à se former vers 550° C. et qu'à 700° C. cette formation s'accomplit rapidement au point de devenir prohibitive.

Enfin, CARL FREDERIC FLOE ⁽⁴⁷⁾, en travaillant sur des concentrés de flottation, constate que le ferrite se produit lorsque la température dépasse 670° C. et non 650° C. comme on l'avait supposé. Aussi, au cours d'une étude plus récente ⁽⁴⁸⁾ ayant pour but de chercher à sulfatiser par l'acide sulfurique un mélange d'oxydes de fer et de cuivre, calciné pendant 18 h., s'attache-t-il à griller ce mélange au-dessous de 650°. Il choisit 625° C. pour être à l'abri de la ferritisation. Malheureusement, cet auteur, qui a employé des oxydes chimiquement purs, n'indique pas cette précision importante de l'origine de ces oxydes.

Signalons que le Traité de PASCAL ne donne que des généralités. La température commençante, pour le procédé par voie humide, serait de 350°. Il reproduit une conclusion de H. FORESTIER en énonçant que les températures de réaction sont assez voisines pour les divers ferrites.

On se rend compte qu'on ne peut trouver dans les ouvrages classiques les renseignements nécessaires à l'industrie chimique. D'autre part, les quelques rares auteurs qui se sont occupés de la question ne paraissent pas partager la même opinion. Seule, l'étude de WARTMAN et THOMPSON (*) donne les détails opératoires indispensables à la clarté et à la confrontation des résultats.

Il est donc utile de déterminer cette température de formation à partir des oxydes dérivés des corps qui constituent le minerai.

(*) Déjà cité (42).

DEUXIÈME PARTIE

Préparation des Matières premières

Il n'est pas inutile de nous attarder sur les observations que nous avons faites au cours de la préparation des oxydes ferrique et cuivrique afin d'élucider certaines contradictions, ou simplement certaines incertitudes que l'on rencontre très souvent dans des mémoires.

Du mode de préparation de ces oxydes peut dépendre le sens de la conclusion sur le ferrite, par exemple par une modification de la solubilité dans certains réactifs, et l'on ne saurait trop s'entourer de multiples précautions analytiques avant d'émettre une opinion définitive.

CHAPITRE I

I. — Oxyde cuivrique

Opinion des auteurs sur les propriétés du CuO

C'est ainsi que pour la solubilité dans l'acide sulfurique dilué de l'oxyde de cuivre le malentendu existe. Pour certains auteurs il est instantanément soluble à la température ordinaire. Ch. T. BAROCH ⁽⁴⁹⁾ le prétend dans son étude relative au traitement des résidus de pyrite à 1,25 % Cu et des concentrés à 25 % de cuivre. Il s'agit, là, d'un acide dilué à 5 % — 50 grammes de SO_4H^2 par litre, soit 4°,25 à l'aréomètre Baumé.

Pour RALSTON ⁽²¹⁾, au contraire, le supergrillage d'un minerai (de zinc) renfermant du cuivre, transforme le sulfate de ce dernier

métal, formé à basse température, en oxyde difficilement soluble dans les acides industriels qui contiennent, selon l'auteur, de 50 à 150 gr. $\text{SO}^4 \text{H}^2$ par litre. Les termes mêmes sont plus péjoratifs : on lit « oxyde insoluble dans l'acide dilué ».

C'est d'ailleurs ce que nous avons constaté, dans une certaine mesure, au cours de travaux privés datant de 1934, et c'est ce qui nous a conduit à nous étendre un peu longuement sur certaines formes insolubles du cuivre, autres que le ferrite, que l'on assimile à tort à cette classe de composé.

Le professeur CARL F. FLOE ⁽⁵³⁾ croit également que le CuO chauffé entre 600° et 850° C. doit se dissoudre dans l'acide dilué renfermant 100 gr. $\text{SO}^4 \text{H}^2$ par litre (10 %, soit 8°Bé) ; cinq années plus tard ^(a), après avoir déterminé que la calcination des oxydes de zinc et de cuivre aux températures « ordinaires » n'altère nullement leur solubilité, il émet prudemment la supposition que les températures « élevées » peuvent provoquer une cristallisation différente de l'oxyde. La solubilité pourrait, alors, être modifiée.

Par température « ordinaire », il faut entendre celles qui se situent entre 500 et 600° ; quant aux autres, l'auteur ne nous donne pas assez de précision.

PASCAL ^(b) reconnaît que l'oxyde préparé par voie humide et calciné modérément se dissout rapidement dans les acides dilués mais que, préparé par calcination des sels de cuivre, l'acide doit être chaud et concentré.

PELOUZE et FRÉMY ^(c) font une courte allusion à l'oxyde calciné qui, selon ces auteurs, se dissout dans les acides, même après avoir été chauffé longtemps.

Il doit s'agir ici d'acide concentré, question qui n'est pas celle qui nous préoccupe.

En somme, on est surpris de ne trouver aucune précision de température et le chercheur est quelque peu dérouté.

Enfin, le professeur M. REY, de Liège, fait utilement remarquer que la surchauffe d'un minerai modifie profondément ses propriétés.

Il a examiné la solubilité de l'oxyde de cuivre dans une solution de carbonate d'ammoniaque ammoniacal, en fonction de la température de calcination. Cette solubilité diminue très rapidement avec

(a) CARL FREDERIC FLOE, T. P. N° 768 (1937).

(b) PASCAL, *Traité de Chimie Minérale* (1933).

(c) PELOUZE et FRÉMY (1865), T. III, p. 977.

l'élévation de cette température ainsi qu'en témoignent les chiffres suivants empruntés à l'auteur :

700° C. :	extraction par le solvant ammoniacal	=	100 %
800° C. :	— — —	=	92 %
900° C. :	— — —	=	56,3 %

Comme on le voit, il règne encore parmi les auteurs, une grande divergence d'opinion.

Il devient par conséquent nécessaire d'examiner de près cette solubilité pour ne pas confondre l'oxyde de cuivre difficilement soluble avec le ferrite de cuivre qui jouit de la même propriété. Nous avons de justes raisons pour croire que cette confusion a été faite, du moins en France.

Nous pensons que selon le mode de sa préparation, tel oxyde de cuivre se comportera différemment que tel autre.

Nous comptons donc préparer CuO d'après les quelques procédés utilisés par nos prédécesseurs pour comparer ensuite leurs propriétés.

Préparation par voie humide

C'est celui qui se forme lorsqu'on traite une solution de sel cuivrique par une liqueur alcaline.

La plupart des chercheurs ont utilisé ce procédé. Les uns partent du bichlorure, ce sont FORESTIER, HILPERT, WARTMAN et THOMPSON, BUTLER ; d'autres du nitrate (WARTMAN, THOMSON, BUTLER). Après lavages et dessiccation à 110° C. certains vérifient la parfaite solubilité du CuO dans les réactifs courants avec une préférence pour le cyanure de potassium ou de sodium qui présente l'avantage d'extraire uniquement CuO libre d'un mélange de CuO + Fe²O³ calciné, l'insoluble étant formé de ferrite avec l'excès de Fe²O³.

Cette solution de cyanure est à 80 gr. par litre.

Après 30 minutes de tranquille ébullition, WARTMAN et THOMPSON démontrent que tout l'oxyde libre est dissous, qu'il ait été chauffé à 110° ou à 820° C.

BUTLER ⁽⁵⁶⁾ est du même avis ; selon lui, une ébullition de 15 minutes serait suffisante pour dissoudre tout le CuO libre. Nous vérifierons à la fin de cet exposé cette solubilité.

CuO obtenu par précipitation au moyen de soude ou de potasse caustique se dissoudrait, d'après PELOLZE et FRÉMY, dans l'ammoniaque surtout à la faveur d'un sel ammoniacal et particulièrement du carbonate d'ammoniaque.

Cette propriété a été mise à profit par M. REY pour suivre l'allure de l'insolubilité de CuO calciné entre 700 et 900° C.

SCHNABEL ⁽³⁸⁾ confirme d'ailleurs que l'oxyde de cuivre est soluble dans le CO^3Am^2 , et il en indique un procédé de lessivage.

PASCAL et MAUMENÉ ⁽⁷³⁾ n'admettent la solubilité dans l'ammoniaque qu'en présence des sels ammoniacaux.

Nous avons préparé l'oxyde par déshydratation de l'hydroxyde obtenu lui-même par précipitation d'une solution diluée de sulfate de cuivre chimiquement pur, par une liqueur de potasse à 30° Bé versée lentement et en agitant vigoureusement le liquide, et sans excès. Le sulfate « chimiquement pur » provient d'un fournisseur français, mais il a dû être purifié à nouveau de la petite quantité de fer qu'il contenait (0,040 %) dont la présence nous a été révélée, après plusieurs semaines d'observation, dans une préparation de liqueur de Felhing. Il y a donc lieu de se méfier des corps C.P.

Le déferrage a été fait à trois reprises en dissolvant les menus cristaux du fournisseur dans de l'eau distillée bouillante contenant : la première fois 50 gr. d'acide SO^4H^2 par litre, la seconde fois 20 gr./l. et la troisième fois 10 gr./l.. La cristallisation a été faite par agitation pour obtenir un sel neige qui entraîne au sein de son cristal une moindre quantité d'eau-mère que les menus cristaux. Une dernière cristallisation dans l'eau pure nous a donné un sel pratiquement exempt de fer ($\text{Fe} = 0,006 \%$).

L'hydroxyde précipité a été lavé par décantation jusqu'à élimination de l'excès de potasse, puis desséché à l'étuve électrique, réglée à 120° C., pendant trois jours, après un essorage par succion à la trompe à eau.

Cet oxyde n'est pas pur. Conformément à l'opinion de PASCAL (p. 363), qui transcrit la conclusion de VOGEL et REISCHAUER ^(a), nous avons trouvé une quantité de potasse entraînée non négligeable. Le dosage, par la méthode au chloroplatinate, nous a révélé une teneur de 3,15 % en K^2O . Ceci démontre bien que les précipités obtenus par l'action d'une base alcaline renferment toujours des sels entraînés. En outre, son hygroscopicité ne permet pas de préparer des mélanges pour examen aux basses températures.

(a) Jahresster, 216-1859.

Préparation par voie ignée

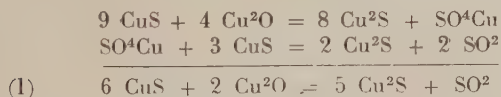
La calcination des divers sels de cuivre ne donne pas toujours un oxyde pur. Seul, l'azotate produit un corps exempt d'oxydes intermédiaires. C'est l'avis de WURTZ (p. 1.014) ; la décomposition des autres sels, et notamment du sulfate, donne un mélange de CuO et de $(\text{Cu}^2\text{O})^2\text{CuO}$. Cet oxyde intermédiaire, dénommé oxyde salin, est également signalé par PELOUZE et FRÉMY. Il prend naissance au cours de la calcination prolongée de CuO au rouge blanc. Cet oxyde fond vers $1100\text{--}1200^\circ \text{C.}$ et se volatilise à partir de 1300°C. Traité par les acides, il donne des mélanges de sels d'oxyde et d'oxydure (Cu^2O). Par les acides dilués, le CuO de ces mélanges se dissoudra plus ou moins facilement selon la température de la calcination, comme nous le verrons plus loin, et Cu^2O se dédoublera en cuivre métallique et en CuO , soluble dans les mêmes conditions que le CuO déjà existant, selon la réaction connue : $\text{Cu}^2\text{O} = \text{Cu} + \text{CuO}$.

Rappelons enfin, que Cu^2O se dissocie totalement à 1.800°C. et qu'au-dessous de $1.025\text{--}1.050^\circ \text{C.}$, il se transforme en CuO .

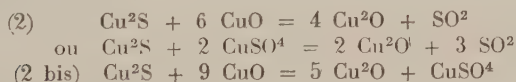
Dans un four de grillage de pyrite, cette transformation de CuO qui a lieu au « rouge blanc » (comme l'indiquent sans précision autre les auteurs ci-dessus, c'est-à-dire au-dessus de 1.000°C.), ne peut se produire aux étages inférieurs, producteurs de CuO .

Les ouvrages et les mémoires anciens ou contemporains, les métallurgistes enfin, sont unanimement d'accord pour reconnaître que la formation de Cu^2O , qui apparaît pendant le grillage, est une phase instable en présence du CuS initial :

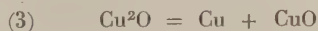
(Première phase)



(Deuxième phase)



(Troisième phase)



La dernière réaction est rapide au contact de l'air et elle permet d'affirmer qu'un four à pyrite normalement réglé ne produira pas un résidu renfermant Cu^2O , mais il pourra contenir Cu avec CuO .

Dans le grillage des concentrés, selon la température, Cu^2O peut prendre naissance aux dépens de CuO .

Mais les ouvrages classiques ne reproduisent pas les températures que leurs auteurs cités ont déterminées. Il faut consulter les mémoires et confronter les résultats des expériences.

On peut obtenir CuO par calcination de l'acétate de cuivre (PELOUZE et FRÉMY) ou celle du carbonate, de l'oxalate, du valérienate de cuivre (PASCAL).

Le grillage des sulfures conduit au sulfate et ramène au cas que nous avons étudié.

Enfin on peut oxyder du cuivre par l'air à une température qui mette l'oxyde à l'abri de la dissociation. Peu de renseignements sur cette oxydation. Industriellement on oxyde du ciment de cuivre séché à l'air et ainsi partiellement oxydé dans un four autour de $350^{\circ}\text{--}450^{\circ}\text{C}$.

La formation des oxydes intermédiaires qui, selon DEBRAY et JOANNIS (⁷⁴), commence à se manifester vers 350°C ., n'est pas très préoccupante puisque le traitement qui suit, pour l'obtention du sulfate de cuivre, se fait à chaud, avec de l'acide à concentration bien supérieure à celle de l'acide du lessivage.

Le ciment de cuivre a l'énorme avantage sur le cuivre, en tournures par exemple, d'être un précipité et par conséquent de présenter une surface d'oxydation considérable.

Le sulfate de cuivre qui nous a servi à la préparation de l'oxyde est celui que nous avons purifié.

La température de dissociation du sulfate est connue avec assez d'imprécision. Les avis des chercheurs sont très différents et nous allons les reproduire.

Température de dissociation du sulfate de cuivre

H. O. HOFMAN (⁷), en 1905, étudiant la formation et la décomposition du sulfate de zinc avec un soin tout particulier au point que ses déterminations ont été adoptées par la plupart des chercheurs, signale les chiffres suivants connus à cette époque :

— KERL, en 1881, classa les principaux sulfates métalliques d'après leur température de décomposition. Ce sont par ordre :

Argent, fer, cuivre, zinc, nickel, cobalt, manganèse et plomb.

— Les recherches de BRADFORD, en 1903, conduisirent ce dernier à la classification suivante :

SO^4Fe	décomposé à partir de	590° C.
SO^4Cu	— — —	653° C.
SO^4Zn	— — —	739° C.
SO^4Ag^2	— — —	1.095° C.
$\text{SO}^4\text{Ni}, \text{SO}^4\text{Co}, \text{SO}^4 \text{ Pb}$, indécomposés.		

Selon K. FRIEDRICH, cité dans l'ouvrage de E. PROST ⁽⁶⁾ (p. 485), le sulfate de cuivre anhydre commence à se transformer en sulfate basique vers 740° C. et, entre 840° - 850° , $2 \text{ CuO}, \text{SO}^3$ (ou $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{CuO}$) se décompose à son tour en deux phases : CuO et SO^3 . Ce n'est qu'à 900° que le départ de SO^3 peut être assuré pour laisser un résidu de CuO .

A 1.000° , FRIEDRICH constate la fusion de la masse, bien que CuO soit reconnu infusible par nombre d'auteurs, dont PELOUZE et FRÉMY, puis WURTZ, par formation d'une solution de Cu^2O dans CuO , lequel Cu^2O est fusible.

Nous croyons comprendre par le texte même de PROST que FRIEDRICH s'est attaché à faire ses déterminations en vase clos, sans entraînement de la phase gazeuse.

WALTER S. LANDIS ⁽⁵²⁾ (1910) s'étonne de ne pas trouver dans la littérature les renseignements précis sur la température de décomposition des quelques sulfates courants dans la métallurgie. Il détermine alors la température commençante de dissociation des trois sulfates : fer, zinc, cuivre, en entraînant les gaz produits, SO^2 et SO^3 par aspiration dans le four et en les faisant barboter dans une solution de soude diluée et exactement neutralisée par l'acide sulfurique en présence de méthylorange. Il arrive ainsi à noter, par ce contrôle qualitatif, la température cherchée donnée par un couple thermo électrique.

Dans ces conditions, dès 400° C. la décomposition se manifesterait. Elle serait très lente jusqu'à 690° C. , température de rapide dégagement. Il n'observe plus de dégagement entre 700 et 900° C.

Selon BAER ^(a), le sulfate de cuivre commence à se décomposer reversiblement dès 600° dans un courant d'air. A 750° , la dissociation est plus active.

PASCAL précise d'ailleurs que le CuO formé, s'unit avec l'excès

(a) Cité par PASCAL. Revue Métal. 24, 658-1926.

de sulfate pour donner naissance à des sels basiques plus ou moins stables.

Vers 900°, la transformation est pratiquement totale dans un courant de gaz qui entraîne SO^2 et SO^3 .

ASHCROFT ⁽⁴¹⁾ (1933) indique qu'il faut chauffer à 1.000° C. pour avoir la réaction complète $\text{CuSO}^4 = \text{CuO} + \text{SO}^3$ (p. 812).

Pour Ch. BAROCH ⁽⁴⁹⁾, c'est vers 650° que commence la décomposition mais il ne le démontre pas. On peut supposer que cet auteur s'est servi de la détermination de BRADFORD reproduite par HOFMAN. Il est logique de penser que les conditions de l'expérience avec ou sans courant d'air, influencent très sensiblement les déterminations et l'on s'étonne que l'on n'ait pas mieux approfondi cette question. On paraît se contenter d'approximations, et cependant, il serait nécessaire d'avoir une précision qui permettrait, dans certains cas, d'envisager la séparation de l'oxyde ferrique du sulfate de cuivre par simple calcination prolongée d'un mélange des deux sulfates à une température supérieure à la décomposition du sulfate ferreux mais inférieure à celle du sulfate cuivrique.

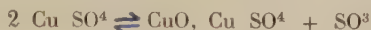
C'est pour atteindre ce but que CARL F. FLOE ⁽⁴⁸⁾p. 13), avec l'idée directrice de pouvoir envoyer à l'électrolyse une liqueur de sulfate de cuivre purifiée du sel de fer, a cherché à déterminer les températures de décomposition des sulfates obtenus par l'auteur, en sulfatant un mélange de deux oxydes chimiquement purs, dont il n'indique pas la provenance exacte, mélange renfermant 35 % CuO et 65 % Fe^2O^3 , composition approximative des concentrés de cuivre. Cette sulfatation est faite à 625° C. pendant 18 heures pour « éviter la formation du ferrite ».

D'après ses expériences, le sulfate de cuivre, dont la température de décomposition est admise pour être 653°, se dissocierait déjà à 500° C. si la tension partielle de SO^3 est négligeable.

Mais CARL F. FLOE n'étudie pas la décomposition séparée de chaque sulfate et comme, il le reconnaît lui-même, dès 500° C. le sulfate ferrique atteint un taux de dissociation, variant d'après son graphique entre 64 et 74 %, il est très vraisemblable que le rôle catalytique de Fe^2O^3 intervienne pour accélérer la dissociation du sulfate de cuivre. C'est ce que nous avons d'ailleurs constaté dans cette étude. Il en sera question plus loin. (Voir p. 183).

Ce fait, très intéressant par lui-même puisqu'il renseigne sur les réactions industrielles, ne donne cependant pas l'argumentation pour infirmer cette température de 653° C. que l'auteur a utilisée

quatre années plus tôt, en 1931, pour l'explication d'un résultat (47). Selon cette étude, ce serait vers 653° C. que la réaction suivante s'accomplirait avec formation de sulfate basique



Ce sulfate basique se décompose à son tour, selon le même auteur, aux alentours de 700° C.

REINDERS et GOUDRIAN (75) préparent le sulfate basique en chauffant Cu SO^4 dans un courant d'air à 720-740° C. de préférence au procédé de WOHLER qui consiste à chauffer Cu SO^4 dans un courant SO^2 susceptible de produire Cu^2O .

Constatations faites sur cette dissociation

Au cours de nos essais de préparation de CuO par voie sèche nous avons noté que la transformation en sulfate basique avait lieu à 710° C. dans un faible courant d'air sec (50 litres à l'heure). Cette température est connue à + 5° C.. Le sulfate neige à 5 molécules d'eau, préalablement chauffé dans une nacelle en porcelaine, dans le four tubulaire n° 1, à 230° C. afin de le rendre anhydre, a été calciné lentement, à partir de 500° C., jusqu'à 700° C., en montant par 50° C. chaque période de 4 heures. Le chauffage prolongé à 710° C. pendant quatre heures, d'une charge de 10 gr. de sulfate anhydre, sans agitation, a provoqué un changement de teinte uniforme de la masse qui est devenue jaune clair en même temps que pulvérulente.

La teneur en cuivre est de 52,96 %, dosage par dissolution à l'acide nitrique et électrolyse.

Le lessivage à l'eau froide dissout instantanément SO^3 libre, précipitant par BaCl^2 , sans cuivre, si l'on opère rapidement.

La présence de cet SO^3 libre est vérifiable visuellement en laissant le produit à l'air. Il y a absorption d'humidité et transformation du produit amorphe en une pâte sulfurique de sulfate de cuivre.

Le traitement prolongé par l'eau froide (1 heure) arrive à dissoudre complètement le corps grâce à SO^4H^2 formé aux dépens de SO^3 libre, dont il est imprégné.

Par l'eau pure à l'ébullition, la dissolution est très rapide.

Enfin, par l'acide sulfurique faible contenant par litre : 5 gr. SO^4H^2 , soit 0°,4 B^e, on trouve $\text{Cu} \% = 53,26$, tout soluble.

On a, donc, la moyenne entre les deux résultats :

$$52,96 \text{ et } 53,26 = 53,16 \%$$

qui correspond exactement au cuivre contenu dans le sulfate basique de formule CuO , Cu SO^4 ou $(\text{CuO})^2\text{SO}^3$.

On a cherché ensuite à chauffer progressivement pour séparer CuO de la phase SO^3 .

La matière entre 710° et 750° sans changer de teinte perd SO^3 , que l'on observe dans le flacon de queue du four et elle devient noire à partir de 778° C. La transformation de $(\text{CuO})^2\text{SO}^3$ en CuO s'accompagne d'une perte de poids qui, calculée d'après les formules, s'élève à 37,6 %.

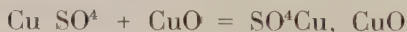
Dans notre expérience, après 4 heures de chauffage à 778° C. la perte a été de 33,9 %. Le corps noir (CuO) renferme encore des traces notables de SO^3 qu'une extraction par l'eau froide élimine rapidement sans entraînement de cuivre soluble.

La disparition des dernières traces de SO^3 est très longue, si l'on maintient la température à 780° , dans le même courant d'air sec et si l'on n'a pas recours au brassage.

Nous avons atteint, à 860° , le départ complet de la phase gazeuse et nous n'avons pas augmenté davantage la température, en vue de limiter le plus possible la dissociation du CuO . Cette expérience vérifie la température indiquée par PASCAL, dans un courant de gaz (900° C.).

Qu'il nous soit permis ici de rectifier certaines suppositions selon lesquelles le sulfate basique de cuivre serait insoluble. Il y a lieu de préciser que celui qui provient de la décomposition thermique du sulfate normal à 710° , est soluble dans l'eau chaude très rapidement, et plus lentement dans l'eau froide.

Nous convenons d'ailleurs qu'il n'en est pas de même du sulfate basique, qui prend naissance par réaction avec CuO en l'absence d'acidité, comme l'ont d'ailleurs vérifié de nombreux auteurs :



réaction analogue à celle mise en évidence par HORMAN (a), puis par OLDRIGHT et NICONOFF (b) pour le sulfate de zinc, celui-ci en présence de ZnO , donne naissance en milieu aqueux à un sulfate

(a) 7 (p. 828).

(b) 33 (p. 11).

basique répondant à la formule : $\text{Zn SO}_4, 3 \text{ ZnO}$ insoluble dans l'eau pure.

Mais ZnO est connu pour ses propriétés indifférentes. Il est plus basique que CuO . C'est bien cette fonction¹ qui permet à l'oxyde cuivrique de s'unir, comme nous le disions à la définition du terme : ferrite, à un oxyde à fonction² acide comme Fe_2O_3 .

Solubilité de CuO dans divers réactifs

Les divers réactifs susceptibles de dissoudre entièrement CuO sont, d'après les ouvrages et les études dont nous venons de nous occuper, les suivants :

- Les cyanures de potassium et de sodium,
- L'ammoniaque, à condition qu'elle renferme un sel ammoniacal,
- Le carbonate d'ammoniaque,
- L'acide sulfurique étendu.

Il s'agit pour notre étude de choisir dans cette liste le réactif qui ne dissoudra pas le ferrite, en vue de sa séparation de l'excès de CuO non transformé.

D'un autre côté, le lessivage industriel se faisant au moyen d'acide sulfurique faible, il sera utile de comparer les résultats car, comme nous le verrons (p. 179), le ferrite de cuivre se dissout partiellement dans l'acide sulfurique de concentration déterminée.

Solubilité dans les cyanures alcalins

I. — CuO PRÉPARÉ PAR VOIE HUMIDE

PUIS CALCINÉ DE 150° A 950° C.

C'est l'oxyde préparé et étudié par J.D. SULLIVAN, WARTMAN et THOMPSON, BUTLER qui, selon ces auteurs, est entièrement solubilisé après 30 minutes d'ébullition dans une solution de cyanure alcalin à 80 gr. par litre, même lorsqu'il a été calciné à 820° C.

Le dosage porte sur une pesée de 0 gr. 250 avec un volume de 50^{cc} de solution de cyanure. L'opération a lieu dans un bêcher recouvert d'un verre de pendule. On maintient l'ébullition pendant 30 minutes.

Nous avons vérifié que le CuO qui vient d'être essoré, donc

encore humide, est entièrement solubilisé en 5 minutes dans les solutions de cyanure à l'ébullition.

On a ensuite calciné pendant 4 heures cet oxyde aux diverses températures indiquées sur le tableau n° 1, dans le four tubulaire parcouru par un faible courant d'air sec (50 l./h.).

Les résultats sont consignés dans ce tableau.

Tableau n° 1

SOLUBILITÉ DE CuO , VOIE HUMIDE,
DANS LIQUEUR DE KCN
EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

TEMPÉRATURE de calcination de l'oxyde (4 heures à t°)	Cu soluble dans liqueur KCN %	Cu total par NO^3H %	PERTE de poids par calcination %
150° C.	75,6	75,4	—
500°	78,8	78,5	3,88
600°	78,6	78,9	4,28
700°	79,0	79,0	4,68
800°	79,0	79,2	5,08
850°	79,2	79,2	5,20
900°	79,6	79,8	5,20
950°	79,6	79,8	5,20
Titre théorique du CuO pur.....		79,89	

On remarque que, même calciné à 950° C., l'oxyde CuO par sa teneur en Cu total voisine de 79,89 % (titre du CuO pur) ne semble pas avoir subi la dissociation indiquée par DEBRAY et JOANIS (a).

Conclusion. — On est conduit à conclure que l'oxyde préparé par voie humide est entièrement soluble dans la solution de cyanure alcalin à 80 gr./l., à l'ébullition, que l'oxyde ait été ou non calciné jusqu'à 950° C.

La perte de poids, qui va en progression avec les températures jusqu'à 850° C., indique bien un degré d'hydratation assez élevé qu'une dessiccation prolongée à 120° C. est insuffisante à faire disparaître.

(a) PASCAL, p. 363.

Méthode de dosage. — Le dosage du cuivre, comme tous les dosages de cette étude, est fait électrolytiquement. La méthode est donnée à la page 75.

Mais il est utile de faire la comparaison avec la méthode américaine et d'exposer les constatations relevées au cours de son application.

La méthode indique, en effet, de travailler sur 0 gr. 250, mais une erreur de 1 milligramme sur la pesée de la cathode se traduit par une différence de 0,40 % sur le titre en cuivre. Cette erreur est hors de proportion avec la précision nécessaire aux déterminations envisagées pour le ferrite.

Nous avons réduit cette différence à 0,10 % en pesant 1 gr. de matière.

Mais une seule extraction ne parvient pas à dissoudre entièrement l'oxyde. Il faut faire deux opérations successives, chacune par 200^{cc} de solution fraîche de cyanure.

A la deuxième reprise, l'ébullition a lieu avec des soubresauts violents qui projettent hors du bêcher des gouttes de liquide.

Nous avons évité l'ébullition sur un feu nu ou sur un bain de sable (température d'ébullition : 105° C.) en plaçant le bêcher dans une étuve électrique réglée à 110° C.. Par agitation fréquente, la dissolution est complète après deux heures de séjour, ainsi qu'en témoignent les chiffres suivants obtenus avec un oxyde calciné à 900° C.

	EBULLITION	ETUVE A 110° C.
	30 minutes (3 extractions)	2 heures (en agitant)
Cu soluble	79,80 %	79,82 %
Cu insoluble	0,01 %	0,01 %

Le dosage de l'insoluble est fait en attaquant par l'acide nitrique pur le filtre lavé et en soumettant le liquide à l'électrolyse. Cette quantité trouvée (0,01 %) est insignifiante à la pesée de la cathode sur laquelle apparaît à peine une trace rouge de cuivre.

Discussion. — Le travail de WARTMAN et THOMPSON semble reconnaître également, qu'une dessiccation prolongée à 120° C. du CuO, préparé par voie humide, est insuffisante pour faire disparaître l'eau retenue.

Si l'on tient compte que CuO, selon les observations des ouvrages, se dissocie au-dessus de 900° C., on peut être assuré que l'oxyde

intermédiaire formé, en petite quantité dès cette température, est également soluble dans le cyanure alcalin.

II. — CuO PAR VOIE SÈCHE

Les mêmes essais ont été faits sur l'oxyde obtenu par décomposition thermique du sulfate de cuivre à 850-860° C. ainsi que celui calciné à 900 et 950° C.

Un peu plus réfractaires que l'oxyde précédemment examiné, ils sont solubilisés entièrement en prolongeant l'ébullition de 10 minutes sur feu nu mais le séjour de trois heures à 110° C. est suffisant.

L'insoluble sur filtre est nul.

Solubilité des deux oxydes dans l'ammoniaque

On a jugé nécessaire l'action de l'ammoniaque, à froid, sur l'oxyde de cuivre, après une nuit de contact, sans agitation.

On a examiné les deux oxydes, l'un préparé par voie humide et séché à 120° C., l'autre par voie thermique à 860° C.

Dans les deux cas, l'ammoniaque s'est révélée très insuffisante, même après 5 jours et 5 nuits de macération. L'oxyde par voie humide s'est, toutefois, montré plus soluble.

En mettant 1 gramme d'oxyde en macération avec 250^{cc} ammoniaque pure (22° B^e), on a obtenu, en fonction du temps, les résultats du tableau 2.

Tableau n° 2

SOLUBILITÉ COMPARÉE DE CuO, VOIE HUMIDE ET VOIE SÈCHE,
DANS L'AMMONIAQUE PURE A 15° C.

TEMPS	CuO préparé par V.H. (chauffé ensuite à 120° C.)	CuO par V. Sèche calciné à 850° C.
12 heures	Cu dissous = 43,20 %	5,5 %
36 —	— = 67,60	12,9
60 —	— = 69,80	17,4
84 —	— = 70,00	25,2
108 —	— = 72,00	27,6
Insoluble	3,40	52,24
TOTAL	75,40	79,84

Il résulte que l'oxyde de cuivre, quelle que soit son origine, n'est que partiellement soluble à froid dans l'ammoniaque pure.

Solubilité dans l'ammoniaque renfermant des sels ammoniacaux

La méthode standard utilisée, depuis longtemps, pour déterminer la teneur en ZnO libre d'un mélange avec du silicate et du ferrite de zinc, est basée sur la solubilité de cet oxyde dans une liqueur ammoniacale renfermant soit NH_4Cl , soit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. C'est la liqueur de Low ^(a) qui est adoptée ; elle a la composition suivante :

- 500 cc. ammoniaque concentrée ($d = 0,9$)
- 200 gr. NH_4Cl .
- 750 cc. eau.

Il nous a paru intéressant d'employer cette solution qui semble répondre à la composition nécessaire pour dissoudre aussi CuO.

Pour extraire ZnO, la méthode américaine diffère légèrement avec les autres. BROOKS traite 0 gr. 5 du résidu par 50^{cc} de solution pendant 1 heure au-dessous du point d'ébullition alors que OLDRIGHT préfère maintenir 0 gr. 5 dans 200^{cc} de liqueur à 40° C. pendant 2 heures.

Le procédé officiel de la Société de Vieille-Montagne utilise la méthode à froid, 4 jours dans un endroit frais.

(I) SOLUBILITÉ DE L'OXYDE VOIE SÈCHE (calciné à 860° C.)

— A la température ambiante (25° C.), cet oxyde n'est pas entièrement solubilisé, après 4 jours, ainsi qu'en témoignent les chiffres suivants :

A 25° C. (4 jours) :

Cu soluble liqueur de Low	=	58,50 %
Cu insoluble	=	21,34 %
Cu total.....		79,84 %

Dans le cas de l'ammoniaque pure, on ne dissolvait que 27,6 % de cuivre après 108 heures à froid.

^(a) Low Albert. Technical Methods of ore analysis (John Wiley and Sons N. Y. IX ed. 1922.

— A la température de 40° C., pendant 2 heures, les résultats ne sont guère encourageants. En portant à 4 heures la durée de la digestion, on a obtenu :

A 40° C. (4 heures) :

Cu soluble liqueur de Low	=	71,24 %
Cu insoluble	=	8,60 %
Cu total.....		79,84 %

— A la température de 50° C., pendant 4 heures, à l'étuve électrique, mais avec cette différence que le premier épuisement a été complété par un deuxième identique. L'ensemble des deux extraits a été dosé pour cuivre et l'insoluble a été mis à bouillir avec la solution de cyanure de potassium dans laquelle il s'est entièrement dissous. On a ainsi obtenu :

A 50° C. (4 heures) :

Cu soluble dans liqueur de Low (2 extractions)	=	75,74 %
Cu insoluble (mais soluble dans KCN).....	=	4,10 %
Cu total.....		79,84 %

Il s'ensuit que l'oxyde de cuivre obtenu par voie thermique n'est pas entièrement soluble dans la liqueur de Low.

(II) SOLUBILITÉ DE L'OXYDE, VOIE HUMIDE (desséché à 100° C.)

On a examiné la solubilité de l'oxyde voie humide, dans ce même réactif, à 50° C., en fonction de la température de calcination de l'oxyde de 100° à 950° C. (Tableau n° 3).

Tableau n° 3

SOLUBILITÉ DE L'OXYDE VOIE HUMIDE
DANS LA SOLUTION DE LOW A 50° C.

TEMPERATURE de chauffage de l'oxyde	Cu % soluble dans solution Low à 50° C.	Cu total % par NO ³ H
100° C.	75,6	75,5
500° C.	78,6	78,5
600° C.	77,2	78,9
700° C.	77,2	79,0
800° C.	77,6	79,2
850° C.	78,2	79,2
900° C.	78,1	79,8
950° C.	78,2	79,8

Il s'ensuit que l'oxyde par voie humide est soluble dans la liqueur ammoniacale de chlorure d'ammonium tant que la température de calcination ne dépasse pas 500° C.. Au-dessus de cette limite, la solubilité dans ce réactif ne doit plus être envisagée comme devant donner une méthode sûre.

L'oxyde par voie sèche, préparé à 850° , est encore moins soluble. En effet, à 850° celui-ci ne laisse dissoudre que 71,24 % de son cuivre alors que l'autre abandonne au dissolvant 78,2 % de son cuivre.

On remarque donc une différence sensible dans la solubilité de l'oxyde selon sa préparation.

Action du carbonate d'ammoniaque ammoniacal

Nous n'examinerons pas ce procédé qui constitue une méthode de lessivage (SCHNABEL), particulière aux minerais ne supportant pas les traitements acides, donc les minerais calcaires contenant le cuivre à l'état de carbonate.

Pour l'examen d'une malachite, le prof. M. REY a utilisé cette propriété et les résultats, que nous avons déjà reproduits (voir page 37), attestent parfaitement que la calcination au-dessus de 700° C., insolubilise une partie de cuivre. Cette insolubilisation va en augmentant avec l'élévation de la température de calcination.

Nous avons remarqué de l'oxyde dénommé « Bixoyde de cuivre noir anhydre pur du nitrate pour analyse » n° 5.886 de la Société « Rhône Poulenc » se montrait plus réfractaire à la dissolution par la solution KCN à l'ébullition que le CuO que nous avons préparé par la calcination du sulfate.

Essai purement qualitatif, d'ailleurs, par suite de l'impossibilité de connaître de la part du fournisseur la température à laquelle ce produit avait été calciné.

PROTOXYDE : Cu_2O

Enfin, pour achever nos observations sur l'action de l'ammoniaque, les traités indiquent tous que le protoxyde de cuivre, rouge, Cu_2O , dont nous aurons à nous occuper puisqu'il forme aussi un ferrite : le ferrite cuivreux reconnu par THOMPSON, est très soluble dans l'ammoniaque (WURTZ) (PELOUZE et FRÉMY) se colorant en bleu au contact de l'air (méthode de dosage de l'oxygène).

Le protoxyde rouge n° 5.864 de la Société Rhône Poulenc a été examiné successivement avec l'ammoniaque et avec la solution de Low. L'essai a été fait à froid (15° C.) et on a constaté que l'oxydule n'était nullement solubilisé en quantité par l'ammoniaque à 22° Bé. La liqueur de Low donnerait un meilleur résultat mais l'extraction au moyen de ce réactif à froid, n'est pas complète ainsi que l'attestent les résultats ci-dessous :

Cu ² O :			
Ammoniaque pure à 15° C. :			
Soluble après 15 heures	≃	67,85 %	
Insoluble	=	21,05 %	
Cu total par analyse....	=	88,90 %	théoriqu ^t = 88,82 %
Solution de Low à 15° C. :			
Soluble après 15 heures	=	88,2 %	
Insoluble	=	0,7 %	
		88,9 %	

Dosage du cuivre soluble dans la liqueur de Low

La présence de l'ion Cl oblige l'analyste à évaporer la solution, qui renferme le cuivre solubilisé, en présence d'acide sulfurique à 66° Bé jusqu'à fumées blanches persistantes avant de passer à l'électrolyse ou à précipiter, après acidification par HCl (22° Bé) le cuivre à l'état de sulfure pour être continué comme indiqué au paragraphe « Méthodes d'analyse » (p. 75).

Action de l'acide sulfurique faible

C'est sur la solubilité de CuO dans les acides faibles qu'est basée l'industrie du lessivage des résidus et des concentrés pour l'extraction du cuivre.

On choisit un acide de faible densité pour obtenir la dissolution sélective des sels de cuivre (et de zinc) sans trop enlever du fer au résidu dont il est le minéral commercial.

Pour l'obtention d'une solution cuivrique à peu près exempte de fer, en vue de l'électrolyse du cuivre, les américains utilisent la propriété de Fe²O³ de devenir très peu soluble à la suite d'une calcination prolongée à une température qui provoque la destruction des sulfates ferreux et ferrique solubles dans l'eau. Les métallurgistes américains attachent donc une grande importance à ce surgrillage

qui diminue la quantité de fer solubilisable par l'acide sulfurique chaud à 5 % (50 gr. par litre).

Ch. T. BAROCH, comparant les taux d'extraction du cuivre par traitement avec l'acide sulfurique à 50 gr./litre chaud et froid, préfère l'emploi d'un acide chaud qui lui permet de dépasser 94 % alors qu'il obtient 90,7 % avec l'acide froid. Il s'agit ici du traitement d'un concentré renfermant 25,01 % de cuivre total. La teneur en fer de la liqueur chaude est voisine de 2,0 % du poids total du résidu, teneur, selon l'auteur, inférieure à 7 gr./litre, condition requise pour électrolyser directement sans purification.

Le professeur CARL, F. FLOE ⁽⁵³⁾ pour son étude (1930) du grillage et du lessivage des minerais de cuivre d'Index (bornite : Cu_2S_2 , FeS) et de Leavenworth (chalcopyrite : Cu_2S , Fe_2S_3), utilise un acide à 10 %, c'est-à-dire 100 gr. SO_4H_2 par litre, soit 8°30 B^e selon les proportions suivantes :

50 grammes sont mis en contact avec 250^{cc} de cet acide et agités pendant 3 heures.

Dans un autre rapport, publié en 1931 sur l'étude d'un procédé d'hydrométallurgie des concentrés de cuivre ⁽⁴⁷⁾, c'est d'abord par le traitement de 0 gr. 500 du résidu par 30^{cc} d'acide à 5 % (50 gr. SO_4H_2 par litre), soit 4°25 B^e qu'il définit le cuivre soluble acide; puis, par la macération à chaud, 40° C., de 25 grammes dans le même acide pendant 3 heures au bout desquelles il obtient une solution renfermant environ 40 grammes SO_4H_2 libre par litre.

Pour les besoins d'un travail sur le raffinage acide des concentrés de 150° C. à 625° C., ce même auteur dissout les sels de cuivre dans 50^{cc} d'un acide à 50 gr./litre SO_4H_2 , chauffé à 90° C., pendant 30 minutes, ou encore met en contact 250 gr. de résidu avec 1.500^{cc} d'acide à 100 gr. SO_4H_2 par litre (8°30 B^e). Dans ce cas il arrive à extraire 93,6 % du cuivre total.

ASHCROFT emploie pour le lessivage industriel de l'acide étendu dans le cas d'un grillage sulfatisant incomplet, c'est-à-dire pour dissoudre l'oxyde de cuivre non transformé en sulfate. Il utilise les liqueurs sortant des cellules électrolytiques. Ces liqueurs ont généralement une teneur en SO_4H_2 libre voisine de 250 gr./litre.

Des renseignements obtenus, à titre privé, auprès de certaines grandes industries françaises, il ressort que le lessivage acide varie, en quantité, avec la provenance de la pyrite grillée. Les études d'un autre genre, que nous avons eu l'occasion de faire, nous ont

conduit à cette observation que chaque arrivage de pyrite, d'une même mine, avait sa propre personnalité tant pour le grillage que pour le lessivage. Aussi doit-on, dans une opération bien conduite, faire varier la quantité d'acide. On évalue, dans la plupart des cas, cette quantité en SO^4H^2 % de résidus ; elle oscille entre 3 et 5 % résidus.

Les diverses macérations acides en présence d'eau d'imbibition et d'immersion, ont lieu avec un acide dont la concentration en SO^4H^2 varie entre 100 gr./litre et 26 gr./litre, soit entre 8°3 et 2°6 à l'aréomètre Baumé.

Les méthodes d'analyse du cuivre dit « soluble » ne correspondent pas exactement au procédé industriel.

Pour quelques usines, la digestion ne dure que 3 heures en présence d'un acide à 39 gr. SO^4H^2 par litre (3°1 à l'aréomètre Baumé), ce qui correspond à 170 % résidus.

Pour d'autres usines, la macération est prolongée à 24 heures, dans un acide plus faible, contenant 5 gr. SO^4H^2 par litre (0°4 Bé). On trouve dans ce cas une quantité de SO^4H^2 égale à 5 % résidus.

Nous avons donc entrepris de vérifier la vitesse de dissolution de l'oxyde de cuivre dans quelques concentrations d'acide couramment utilisées. Dans cette étude, nous nous proposons aussi de voir si l'oxyde ne perd pas par calcination une bonne partie de sa solubilité.

Solubilité de l'oxyde de cuivre noir anhydre du nitrate

Il s'agit du produit Rhône Poulenc dont il a été question à la page 52.

Deux concentrations seulement ont été examinées de la façon suivante : 1 gramme de bixoyde est mis en macération avec 500^{cc} d'acide à la concentration indiquée dans un ballon jaugé de 500 cc. On agite de temps en temps comme les méthodes courantes le recommandent, puis après le temps fixé, on complète exactement le volume et filtre sur filtre plissé 120 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Un volume aliquote est prélevé à la pipette (200^{cc}) et électrolysé, après addition de 30^{cc} de NO^3H pur. Les résultats du tableau n° 4 sont rapportés à 100 parties d'oxyde.

— A la concentration de 5 gr. SO^4H^2 par litre, on met en présence : 1 gr. CuO soit théoriquement 0 gr. 7989 de Cu avec 2 gr. 5 SO^4H^2 ; or, 0 gr. 7989 Cu nécessite à peine 1 gr. 23 de SO^4H^2 . Il y a donc deux fois plus d'acide pour tout dissoudre.

— A la concentration de 10 gr. SO^4H^2 par litre, on a mis quatre fois plus d'acide qu'il n'en faut théoriquement.

Ce poids de 1 gr. CuO correspond à peu près à la teneur en cuivre soluble d'un résidu riche, à supposer que ce cuivre soit tout à l'état d'oxyde (1,58 %) selon la méthode n° 2 (page 78), qui préconise de peser 50 gr.

Tableau n° 4

VITESSE DE DISSOLUTION COMPARÉE DE CuO DU NITRATE
DANS LES ACIDES SUIVANTS A 25° C.

DUREE de la macération	ACIDE à 5 gr. SO^4H^2 par l. (0°,4 Bé)		ACIDE à 10 gr. SO^4H^2 par l. (0°,8 Bé)	
	Cu %	CuO dissous %	Cu %	CuO dissous %
1 h.	7,5	9,3	13,80	17,28
2 h.	20,37	25,5	—	—
4 h.	—	—	27,52	34,44
5 h.	26,62	33,3	—	—
8 h.	32,75	40,9	64,5	80,7
24 h.	64,75	81,0	79,5	100
48 h.	75,00	93,8	—	—
90 h.	75,5	94,5	—	—
6 jours	79,5	100	—	—

Comme il fallait s'y attendre, la vitesse de dissolution est plus rapide par l'emploi d'un acide à concentration double. On constate, toutefois, qu'une nuit de macération, soit 12 h., est insuffisante pour le cas d'un acide à 5 gr. SO^4H^2 par litre (graphique 1).

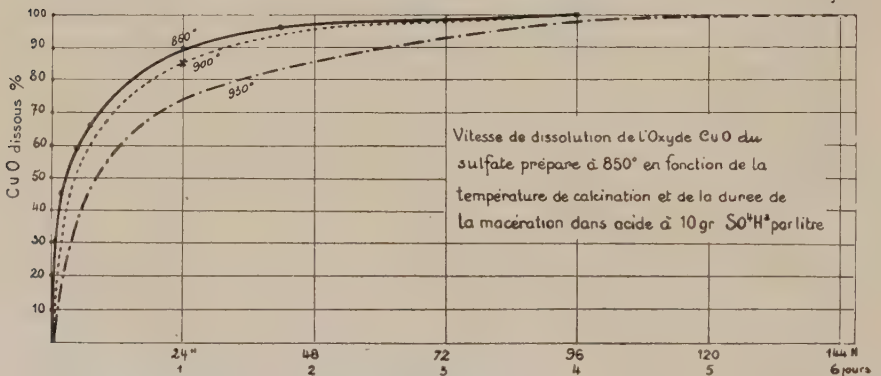
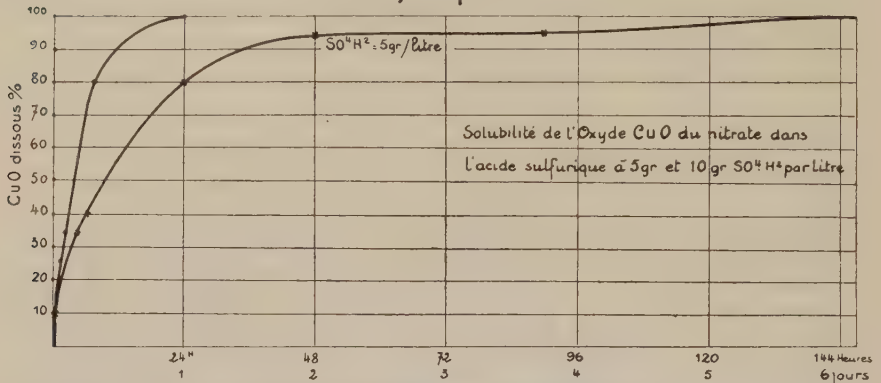
Solubilité de l'oxyde du sulfate

On a ensuite étudié la solubilité de l'oxyde provenant du sulfate calciné à 850° C. pour sa préparation, puis à 900 et 930° C. pendant 4 h., dans un courant d'air sec. L'acide employé est celui qui renferme 10 gr. SO^4H^2 par litre (0°8 Bé). Le tableau n° 5 suivant renseigne sur les résultats obtenus : en vue de voir si l'oxyde calciné à haute température reprenait ou non une partie de ses propriétés après un réchauffage à température modérée, soit 500° C., une expérience a été faite sur l'oxyde calciné une première fois à 900° C.

pendant 4 heures dans un courant d'air sec (50 l./h.), puis calciné à 500° C. dans les mêmes conditions.

Le graphique 2 figure les divers résultats.

Graphique .1



Graphique .2

Il ressort des chiffres du tableau 5 (p. 57), que la calcination à des températures allant en progressant altère profondément la solubilité de l'oxyde, voie sèche, dans l'acide faible.

Toute méthode d'analyse, basée sur une durée de macération de 12 heures à froid pour un résidu de pyrite et dans un acide à concentration deux fois plus faible que celle qui a été employée, n'est pas recommandable, même en allant à supposer une action dissolvante des sels de fer (ferrique). Nous verrons comment on envisage cette dissolution par le sulfate ferrique, mais dès maintenant, nous pouvons avancer que cette action à froid est très problématique.

L'essai de raffinage à 500° C. montre qu'on ne gagne rien par

ce procédé. Le cas peut se présenter d'un oxyde formé sur une sole de four portée à 900°, qui séjournera 4 heures sur la dernière sole réglée, par exemple, à 500° C.. L'insolubilisation ne rétrograde pas, au contraire, elle est légèrement accentuée. C'est la durée de la calcination qui influence la solubilité, sans doute comme le pense CARL F. FLOE ⁽⁴⁸⁾, par une modification de la forme cristalline.

Pour suivre la variation de la solubilité dans l'acide étendu de l'oxyde calciné à des températures inférieures à 850° C., il faut partir de l'oxyde voie humide et le chauffer pendant la même durée (4 heures) aux températures voulues.

Tableau n° 5

VITESSE DE DISSOLUTION COMPARÉE DE L'OXYDE DE CUIVRE VOIE SÈCHE
DANS L'ACIDE A 10 GR. SO_4H^2 PAR LITRE
EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

DUREE de la macération	CuO dissous % après calcination 4 h. à :			
	850° C.	900° C.	930° C.	Calciné 4 h. à 900° C puis 4 h. à 500° C
1 heure	30,5	—	—	—
2 —	45,2	—	—	—
4 —	58,2	—	—	—
6 —	66,5	—	—	—
24 —	88,3	84,7	72,9	84,1
41 —	95,2	—	—	—
48 —	—	97,1	—	94,5
3 jours	98,4	98,4	93,0	98,4
4 —	100	100	97,9	100
6 —	—	—	100	—

L'acide employé est celui qui contient 10 gr. SO_4H^2 libre par litre comme précédemment, soit 0'8 Bé. La méthode analytique a été la même : 1 gr. dans 500^{cc} de cet acide, filtration, pour l'analyse du cuivre solubilisé, lorsque toutes traces d'oxyde ont disparu du fond du ballon. La filtration n'a servi que de moyen de contrôle. On a recherché le cuivre insoluble sur filtre après lavage complet de celui-ci. Les résultats sont consignés dans le tableau 6.

Cette étude met bien en évidence l'insolubilisation progressive avec la température de calcination qui affecte, nettement, la solubilité de l'oxyde précipité par voie humide.

Tableau n° 6
SOLUBILITÉ DE CuO VOIE HUMIDE
DANS L'ACIDE À 10 GR. SO^4H^2 PAR LITRE

TEMPERATURE de calcination de l'oxyde	Cu soluble %	Tout soluble après :	Cuivre insoluble sur filtre %
150° C.		12 heures	0
500° C.	78,5	20 —	0
600° C.	78,9	24 —	0
700° C.	78,9	48 —	0,10
800° C.	79,0	48 —	0,20
850° C.	{ 58,25	24 —	20,95
	{ 79,2	4 jours	0
900° C.	79,8	6 —	0
950° C.	{ 78,87	4 —	0,93
	{ 79,8	6 —	0

Tous ces résultats concourent aux conclusions suivantes :

Selon la durée de contact avec l'acide et la concentration de celui-ci, l'oxyde de cuivre contenu par exemple dans un résidu sur-grillé pourra être confondu avec d'autres formes insolubles de cuivre.

Par conséquent :

— Toute méthode d'analyse basée sur l'extraction par un acide faible (5 gr. SO^4H^2 par litre) devra tenir compte de ces variations de solubilité.

— La méthode d'extraction par les solutions de cyanure est pratiquement à l'abri de cette cause d'erreur ; elle ne correspond pas à ce qui se passe à l'atelier du lessivage ; elle reste la méthode technique de dosage.

Observations sur l'extraction du CuO selon la méthode suivie

La stabilité de CuO au-dessus de 950° est douteuse. A partir de 1.000° C. elle est certaine (voir p. 39).

La présence de l'oxyde intermédiaire : $(\text{Cu}^2\text{O})^2\text{CuO}$ laissera, après traitement par un acide faible, un résidu de cuivre métallique ayant pour origine la décomposition de Cu^2O . Ce cuivre est très lentement solubilisé à froid par les acides du lessivage.

GABRIELLI ⁽⁷²⁾ dans le but de dissoudre entièrement Cu^2O , propose d'utiliser la propriété connue du sulfate ferrique en solution acide. Il déclare notamment que « dans un grillage sulfatisant bien conduit, le lessivage à l'eau pure laisse toujours un résidu important de cuivre non dissous » autre que celui du sulfure. On pourrait

compléter cette assertion en ajoutant que le lessivage acide laissera toujours une fraction de cuivre insoluble, celle liée à Cu^2O ou plutôt à ses produits de dissociation.

L'extraction à chaud par la liqueur sulfurique de sulfate ferrique a été développée par le « Bureau of Mines ». Les auteurs américains le préconisent également, mais c'est un procédé coûteux parce qu'il fait intervenir la chaleur.

BUTLER ⁽⁵¹⁾, pour dissoudre Cu métallique, se sert d'une solution diluée de sulfate ferrique renfermant par litre 92 gr. de ce réactif et 55^{cc} d'acide sulfurique. Cette addition a pour objet d'éviter l'hydrolyse du fer lorsqu'on porte la solution à l'ébullition pendant 15 minutes pour effectuer la dissolution.

Nous supposons qu'il s'agit d'acide concentré à 66° Bé. Dans ce cas, la concentration en acide, seule envisagée, correspond à un acide à 10 gr. SO^4H^2 par litre, soit 0°8 Bé.

Nous avons examiné cette concentration à froid.

A chaud, la solution ferrique attaque non seulement le cuivre, mais aussi le ferrite déjà partiellement soluble à froid. L'auteur, d'ailleurs, le reconnaît mais n'a pas trouvé d'autre méthode et il pense que l'application industrielle du procédé doit être très efficace. C'est certain.

Solubilité de CuO dans la solution de sulfate ferrique

Examinons comment se comporte Cu^2O vis à vis de ce réactif. Le protoxyde de cuivre est celui dont il a déjà été question à la page 52.

Lorsqu'on laisse macérer 1 gr. du Cu^2O « Rhône Poulenc » dans 500^{cc} d'acide à 0°8 (10 gr. SO^4H^2 par litre), concentration utilisée dans l'étude du CuO , on remarque, après 15 heures de contact à froid, que le CuO , provenant de la décomposition de Cu^2O :



est complètement solubilisé.

Par analyse du filtrat, on a trouvé, en effet : Cu % = 44,40 contre 44,41 % théoriquement.

Si la macération est prolongée, une partie du cuivre métal se dissout. Après 11 jours, on a trouvé : Cu soluble % = 54,37. On a donc dissous : $54,37 - 44,70 = 9,97$ % du Cu métallique dans l'acide faible.

Après filtration, le résidu insoluble, traité par le même acide à ébullition, pendant 15 minutes, laisse à l'état dissous Cu = 24,45 % d'oxyde.

Enfin, en utilisant la liqueur sulfurique de sulfate ferrique, on obtient la dissolution rapide du reste.

Le filtre attaqué par NO^3H pour y rechercher le cuivre n'en renferme pas.

On a alors :

- 1) Cuivre soluble acide 10 gr./ SO^4H^2 par litre, à 15°C. , 15 h. = 44,40 %
- 2) Cuivre soluble acide 10 gr./ SO^4H^2 par litre, à 15°C. , 11 jours = 54,37 %
- 3) Cuivre soluble acide 10 gr./ SO^4H^2 par litre ébullition, 15 min. = 24,45 %
- 4) Cuivre soluble sulfate ferrite acide, après extraction (3) = 10,05 %
15 minutes

Le lessivage (1) correspond à l'extraction de CuO .

Le lessivage (2) à celle de CuO et d'une partie du cuivre métallique.

Le lessivage (3) à une autre partie du cuivre métallique.

Le lessivage (4) dissout le reste du cuivre métallique.

Il s'agit ici d'un protoxyde de cuivre dont on ignore la préparation. On a de maintes raisons pour croire que ce corps n'a pas été obtenu par calcination du CuO à haute température ($> 1.000^\circ \text{C.}$) mais plutôt par un procédé utilisant la voie humide qui donne un produit plus pur. C'est ce qui explique la rapide solubilité à froid, après 15 h., du CuO formé au contact de l'acide faible.

En outre, 1 gr. de Cu^2O ne fournit que 0 gr. 556 de CuO et l'essai n'est plus exactement comparable à celui de CuO dans lequel on pesait 1 gr. de ce corps.

Si, à présent, on calcine CuO par voie sèche, à 1.100°C. , dans un courant d'air sec, pendant 4 heures ⁽¹⁾, on remarque d'abord la fusion partielle de l'oxyde dans la nacelle d'alundum qui reste imprégnée par l'oxyde au point de coller contre la paroi du four.

L'expérience a été alors tentée dans une nacelle en alumine pure qui a donné entière satisfaction.

On a trouvé une perte de poids de 9,2 %. PELOUZE et FRÉMY ⁽³⁵⁾ reproduisent les résultats de FAVRE et MAUMENÉ, selon lesquels la calcination du bioxyde au rouge vif donne l'oxyde intermédiaire avec perte de 8 % de son poids.

D'après sa formule, $(\text{Cu}^2\text{O})^2\text{CuO}$ renfermerait : 86,85 de cuivre total % de matière.

Nous avons trouvé sur notre produit une teneur de 87,0 %. On est donc en présence de ce corps.

⁽¹⁾ On aurait ainsi un eutectique CuO avec Cu^2O signalé par ROBERT et SMYTH fondant à 1.080°C. (PASCAL, p. 636).

$(\text{Cu}^2\text{O})^2\text{CuO}$ se dédoublera dans l'acide en : $2 \text{ Cu}^2\text{O} + \text{CuO}$
puis $2 \text{ Cu}^2\text{O} = 2 \text{ CuO} + 2 \text{ Cu}$
on aura finalement = $2 \text{ Cu} + 3 \text{ CuO}$
on doit avoir % matière : $\text{CuO} = 65,2$
soit une teneur en Cu de = 52,09 % provenant du CuO

En examinant la solubilité de 1 gr. de cet oxyde dans 500^{cc} d'acide à 10 gr. SO^4H^2 par litre (0°,8 B°), on met en présence 0 gr. 652 de CuO, au lieu de 1 gr. comme dans nos essais avec cet oxyde, et nous avons vu qu'il faut compter au moins 6 jours pour obtenir la dissolution totale de cet oxyde après calcination à 930° C.

Dans ces conditions, il faudrait s'attendre à une vitesse de dissolution plus grande pour 0 gr. 652 si le fait d'avoir porté la température à 1.100° C. devait être sans influence.

L'essai a donné les chiffres suivants :

Temps de macération	Cu soluble % d'oxyde
15 heures	40,25
1 jour	50,25
2 jours	52,25
5 jours	57,25
6 jours	58,10
10 jours	59,00

La teneur de 52,09 %, qui indiquerait la dissolution totale de CuO seul, formé par décomposition de l'oxyde examiné, est atteinte après 2 jours de macération. Or, comme on vient de le voir, le cuivre métal, formé en même temps, est lentement soluble dans l'acide froid et, par suite, on ne peut guère distinguer la vitesse de dissolution du CuO seul.

Il paraît, dès lors, un peu hasardeux de conférer à la méthode analytique de lessivage par l'acide seul et froid, l'avantage d'une méthode standard d'analyse pour ce cas particulier.

Ce traitement acide appliqué à une préparation de ferrite impur, chauffé à 1.100° C., dissoudrait une fraction de CuO, une fraction du ferrite et laisserait, avec ce dernier, une importante quantité de cuivre métal non dissoute.

Le procédé par le sulfate ferrique chaud, recommandable dans un sens parce qu'il extrait à la fois CuO et Cu, dissout également une bonne fraction de ferrite.

Nous envisageons alors l'emploi des solutions de cyanures alcalins qui solubilisent aussi bien CuO que Cu^2O comme devant donner les meilleurs résultats de sélectivité.

CHAPITRE II

II. — Oxyde ferrique

Généralités

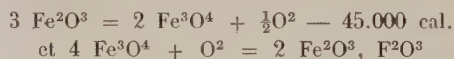
L'oxyde ferrique, Fe^2O^3 , jouit de propriétés différentes selon son mode de préparation.

C'est l'un des oxydes qui a été le plus étudié et les traités du siècle dernier comme celui de PELOUZE et FRÉMY (1865) relatent les nombreux travaux connus à l'époque.

PASCAL (tome IX, p. 728) définit deux formes : l'une rhomboédrique faiblement ferromagnétique, l'autre cubique qui est ferromagnétique comme la magnétite Fe^3O^4 . Pour HABER l'une s'appellerait $\text{Fe}^2\text{O}^3\alpha$ et la variété cubique porterait le nom de $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$. Cette dernière variété est instable à la température ordinaire et à 400° elle se transforme très rapidement en rhomboédrique.

Avant d'entreprendre la préparation de l'oxyde ferrique nécessaire à notre étude, nous avons voulu rassembler les opinions des nombreux auteurs pour en dégager un point de vue personnel sur l'activité qu'il peut avoir sur CuO selon sa provenance.

LUYKEN et BIERBRAWER ⁽⁵⁴⁾ indiquent une variété magnétique de formule : Fe^2O^3 qu'ils ont préparée en oxydant vers 220° C. la magnétite artificiellement obtenue par réduction de Fe^2O^3 vers 500° C. avec des réducteurs énergiques comme CO et H (gaz d'éclairage ou de générateur).



C'est, en somme ce que HUGGETT (PASCAL, p. 728, tome IX) pratique en calcinant d'abord l'hydrate obtenu par précipitation d'une solution de nitrate pur par NH^3 . La réduction par un mélange H^2 et vapeur d'eau, c'est-à-dire par un réducteur mélangé au produit de son oxydation, vers 400° C., lui donne la magnétite : Fe^3O^4 qu'il oxyde ensuite à l'air à 250° C.

R. PLANIOL ⁽⁵⁵⁾ a préparé un oxyde magnétique par précipita-

tion des oxydes ferreux et ferrique ensemble de leurs solutions et en les chauffant dans l'air à 300° C.

YOGORO KATO et TAKESHI TAKEI ⁽²⁹⁾ reprenant l'expérience précédente obtiennent en chauffant à 300° C., à l'air, un oxyde magnétique de formule : Fe^2O^3 qui donne au ferrite de zinc un certain pouvoir magnétique pour une préparation particulière.

Le magnétisme apparaît lorsqu'on porte à 450° C. un ferrite de zinc noir, préparé à 1.130° C., et refroidit brusquement par immersion dans l'eau (selon les mêmes auteurs).

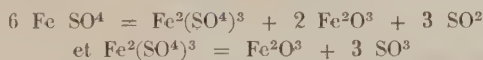
Il est d'ailleurs profondément modifié par la température.

Parmi les auteurs, dont les noms ont été cités pour s'être intéressés aux ferrites de zinc ou de cuivre, bien peu se sont préoccupés, pour la constitution de leurs mélanges, de l'état de ces diverses variétés. Ils ont surtout visé l'intimité des deux oxydes en précipitant les deux hydrates par la soude ou la potasse, au sein d'un mélange de solutions de chlorures ferrique et cuivrique ou de nitrates ferrique et cuivrique.

Ceux qui ont travaillé sur les mélanges d'oxydes ont précipité l'hydrate par l'ammoniaque, d'une solution de sulfate ferrique (J.-D. SULLIVAN, THOMPSON) ⁽³⁶⁾ ou d'une solution de chlorure ferrique (HAMILTON, MURRAY, Mc. INTOSH) ⁽⁴⁶⁾.

Nous avons voulu nous placer dans les conditions de formation du ferrite dans les fours en donnant la préférence à l'oxyde provenant de la calcination du sulfate ferrique produit lorsqu'on cherche à décomposer le sulfate ferreux obtenu lui-même par oxydation des sulfures de fer.

On a la série des réactions suivantes :



que l'on écrit couramment, sans indiquer l'état intermédiaire :



Pour nous rendre compte de l'activité de cet oxyde, comparée à celle de l'oxyde préparé par tout autre procédé, nous avons été conduit à faire un examen rapide de sa préparation.

Deux procédés pour obtenir Fe^2O^3 anhydre :

— Voie humide et calcination — Voie ignée.

Préparation par voie humide. — C'est la précipitation par un alcali d'un sel de fer au maximum, suivie de lavages soignés et d'une calcination.

Selon WURTZ, on produirait d'abord, probablement, l'hydrate normal Fe^2O^3 , $3 \text{ H}^2\text{O}$, retenant toujours une certaine quantité d'alcali quand on opère la précipitation de KOH ou NaOH .

L'adsorption de la base fixe est évitée par l'emploi de NH^3 (PASCAL) (*):

La calcination doit être faite à l'abri de toute trace de gaz réducteur. Nous avons vérifié qu'en utilisant la potasse versée en mince filet, en agitant continuellement, dans une solution bouillante de sulfate ferrique pur, produit Billaut, renfermant 5 gr. d'acide sulfurique à 66° B° par litre, en vue d'éviter l'hydrolyse des sels ferriques à l'ébullition, potasse en quantité calculée pour la juste précipitation, l'hydrate formé, après lavages par succion à la trompe, renfermait encore 2,51 % K^2O sur produit desséché à 120° C. pendant trois jours dans l'étuve électrique.

La précipitation de NH^3 à 22° B° donne, dans les mêmes conditions, un hydrate qui, desséché à 120° C. , contient 0,20 % NH^3 (dosage par le chlorure de platine); il perd totalement cette impureté par lavages soigneux.

L'oxyde ainsi desséché forme une masse dure, à cassure brillante, observation faite par tous les chimistes. Elle est signalée dans les traités de chimie analytique et nous nous contentons de renvoyer à ceux de FRÉSÉNIUS ⁽⁵⁷⁾ et de TREADWELL ⁽⁵⁸⁾.

Il n'est pas magnétique mais il le devient en le calcinant sans le séparer du papier filtre qui a servi à sa filtration. Il devient également magnétique en le calcinant à la température du chalumeau par suite de sa transformation partielle en Fe^3O^4 (TREADWELL).

Après dessiccation à l'étuve à 120° C. , nous l'avons calciné dans le four tubulaire électrique, dans un courant d'air sec (50 l./h.). On a trouvé les pertes de poids suivantes après 4 heures de chauffage (oxyde broyé au tamis n° 100).

A 600° C. , perte de poids	=	5,1 %
» 700° C.	—	= 8,38 %
» 800° C.	—	= 9,90 %
» 900° C.	—	= 10,06 %

En aucun cas, il s'est montré magnétique. La teinte fonce légèrement avec l'augmentation de la température.

Cette perte de poids ne peut être attribuée à une réduction du Fe^2O^3 en Fe^3O^4 , dans les conditions de l'expérience bien que l'on

(*) Déjà cité, p. 740.

puisse remarquer que la transformation de réduction selon la réaction :



s'accompagne théoriquement d'une perte de poids de 3,3 %. Le contrôle de la teneur en fer, par volumétrie, de l'oxyde calciné à 900° a confirmé le titre de 69,5 % alors que Fe^3O^4 en contient : 72,35 %.

Il faut déduire de ces chiffres que l'hydrate perd difficilement son eau d'hydratation et qu'il est nécessaire de le calciner à 800° au moins pour avoir une perte de poids constante. L'oxyde calciné à cette température ne retient plus d'ammoniaque ainsi que nous l'avons vérifié, dans le cas de lavages insuffisants.

Par voie ignée. — La décomposition thermique des principaux sels de fer donne naissance à de l'oxyde ferrique.

Les principaux utilisés sont : le nitrate ferrique, les sulfates ferreux et ferrique, le chlorure ferrique, les sulfures.

Aucun ne donne après la première calcination un corps pur. C'est d'ailleurs la raison qui fait recommander de procéder à des lavages à l'eau après le grillage (PASCAL). Les calcinations du nitrate et du chlorure ont été examinées à titre purement instructif.

Décomposition du sulfate ferreux

La température de dissociation est connue avec assez d'imprécision. Les traités l'indiquent en termes plutôt vagues.

HOFMAN ⁽⁷⁾ déclare qu'elle commence à 590° C. alors que K. FRIEDRICH (Metal VII. 1910-323), cité par PROST ⁽⁸⁾, indique que, sans courant d'air, « les sulfates de fer se décomposent en Fe^2O^3 à 700° C.

En présence de ce désaccord, LANDIS ⁽⁵²⁾, en 1910, publie une étude qui précise que le sulfate ferreux commence à se dissocier à 550° C. et qu'à 600° C., après 2 heures de chauffage dans un courant d'air, pour reproduire ce qui se passe dans un four de grillage, la dissociation est totale.

MARIE ⁽⁵⁹⁾, enfin, donnant les températures auxquelles la pression de dissociation est égale à 760 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, indique 664°-706°.

En nous basant sur l'expérience de LANDIS dont l'essai se rapproche de notre étude, nous avons maintenu à 600° C. pendant 2 heures dans le même courant d'air (50 l./h.), 10 gr. de sulfate ferreux cristallisé Prolabo et purifié par deux précipitations de produit « neige ».

Dans le four clos, sans courant d'air, on obtient un résidu qui renferme encore :

$$\begin{array}{l} \text{S soluble eau} = 17,4 \, \% \\ \text{Fe soluble eau} = 20,82 \, \% \end{array}$$

Si l'on calcule le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{S}}$ on trouve 1,19 très voisin du chiffre correspondant aux teneurs en soufre et en fer du sulfate ferrique (1,16).

Si l'on injecte, à présent, l'air pendant 2 heures, le produit renferme $\text{Fe} = 16,7 \, \%$ $\text{S soluble} = 16,25 \, \%$ $\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = 1,02$. Il y a un excès de S, par rapport au fer, qui provient de SO^3 encore fixé sur l'oxyde ; cette teneur calculée, en déduisant du soufre trouvé celui combiné à Fe pour la formule $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$, s'élève à : 1,85 %, soit $\text{SO}^3 = 4,6 \, \%$.

Si l'on porte la température à 700° C., on aperçoit un dégagement de SO^3 à la sortie du four et après 7 h. 30 de chauffage on obtient une perte de poids de 43,5 % contre 46,6 % théorique pour la transformation totale de $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$ en Fe^2O^3 . Le résidu ne contient plus de fer soluble mais encore 0,63 % de soufre soluble.

L'élimination de ce faible pourcentage de soufre est très long par grillage ; mieux vaut alors laver l'oxyde. Nous sommes donc dans le cas du sulfate ferrique examiné plus loin.

Nous concluons que la température de 600° C. ne suffit pas pour décomposer totalement le sulfate ferreux en oxyde et qu'il faut atteindre 700° C. au moins.

Décomposition du sulfate ferrique

Le sulfate ferrique se décompose théoriquement en donnant Fe^2O^3 et une phase gazeuse avec un seul constituant : SO^3 , mais en présence de Fe^2O^3 aux températures élevées, on aura décomposition de SO^3 en SO^2 .

POUR DRUCKER et CARL FLOE ⁽⁵³⁾, le sulfate formé dans un four par transformation du sulfate ferreux selon les réactions écrites page 63, se décomposerait complètement au rouge naissant, c'est-à-dire environ à 590°C.. Mais, ils ne le démontrent pas.

BAROCH ⁽⁴⁹⁾, dans un commentaire sur les réactions chimiques du grillage, fait remarquer qu'il commence à se décomposer vers 150° C. et qu'il n'existe plus au-dessus de 380° C.

Il admet la formation d'un sulfate basique : $\text{Fe}^2\text{O}^3, 2 \text{SO}^3$ semblable à celui du cuivre, qui ne se dissocie qu'à 560° C.

B.-H. STROM ⁽⁶⁰⁾ pense que la température se situe entre 500° C. et 600° C. et il expose un procédé de séparation du zinc, contenu dans le ferrite de zinc, par décomposition préalable du sulfate ferrique, provenant de l'attaque par l'acide sulfurique concentré et chaud. Il base sa méthode sur la différence qui existe entre les températures de décomposition des deux sulfates.

OLDRIGHT et DICE ⁽⁶¹⁾, obtiennent l'oxyde ferrique par calcination du sulfate, tant qu'il n'est pas décomposé. Ils trouvent du soufre dans le produit de ce grillage et ils font de nouvelles calcinations jusqu'à son élimination totale.

Enfin, d'après les déterminations concordantes de BODENSTEIN ⁽⁶²⁾ et SUZUKI ⁽⁵⁵⁾, WOHLER et GRUNZWEIG, les pressions de dissociation du sulfate ferrique sont les suivantes :

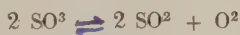
°C.	Atmosphères
606	0,129
675	0,290
680	0,332
700	0,586
781	0,987

La tension de SO³ est égale à 760 ^m/_m, pour une température voisine de 724° C.

Signalons aussi que les expériences de FRIEDRICH et BLICKE (table des constantes, T. 1-1912 d'après Metall, 7-331), par l'analyse thermique des températures pour lesquelles les tensions de dissociation des différents sulfates sont égales à la pression atmosphérique, ont permis à ces auteurs d'indiquer la température de 705° pour laquelle la constante d'équilibre de la loi d'action de masse K = 0,17 atmosphère

$$\frac{P^2(\text{SO}^2) + P(\text{O}^2)}{P^2(\text{SO}^3)} = k$$

de la réaction d'équilibre



OLDRIGHT ⁽⁶¹⁾ indique que la décomposition du sulfate ferrique commence à 480° C. (selon le manuel américain : Chemical Rubber Handbook 11^{me} éd. 1926, p. 140) et CARL FLOE ⁽⁴⁸⁾ conclut, d'après ses déterminations, que la température généralement admise de 530° C. n'est pas exacte. La température commençante serait de 500° C.

Il nous aurait intéressé de connaître à quelle température nous devons calciner le sulfate pour obtenir sa totale dissociation. Nous cherchons l'application pratique et en présence de renseignements aussi discordants, nous avons essayé de trouver par tâtonnements la température qui s'accorde le mieux avec notre but.

Nous savons, par l'essai fait sur le sulfate ferreux, que la température de 600° C. est insuffisante.

Nous sommes partis du sulfate ferrique exempt de nitrate, produit pur Billault.

Après 7 h. de calcination à 700° C. dans un courant d'air, on a obtenu un oxyde ne renfermant plus de fer soluble, mais contenant encore du soufre à l'état SO^3 soluble = 0,50 %, donc comparable au résultat trouvé pour la décomposition du sulfate ferreux (page 66).

La teneur en fer du résidu épuisé à l'eau distillée bouillante et séché à 120° C. est de 69,65 %.

Calcination du monosulfure de fer

On a préparé de l'oxyde ferrique en calcinant à 700° C. dans un courant d'air sec (50 l./h.) du monosulfure de fer artificiel impur, celui employé pour produire H^2S . Cette matière avait été, au préalable broyée au tamis 100.

Après 4 heures, le résidu renfermait encore :

S soluble	=	0,69 %
S insoluble	=	0,25 %
Fe total	=	54,55 %
Gangue	=	15,53 %

Un nouveau grillage d'une même durée à 700° a permis d'abaisser à 0,17 % la teneur en S insoluble.

Cette expérience succincte confirme nos observations faites au cours d'études sur le grillage de pyrite, à savoir que l'on parvient très difficilement à éliminer, à température modérée, les dernières traces de sulfure de fer, même en présence de silice. Nous n'avons pas voulu calciner à température plus élevée pour ne pas faire varier la solubilité de l'oxyde ainsi obtenu et aussi pour rendre l'étude de son activité, vis-à-vis de CuO , comparable à celle de l'oxyde obtenu par la décomposition des sulfates à 700° C.

Enfin, on peut obtenir l'oxyde exempt de soufre par calcination de l'oxalate, mais il contient alors du fer réduit par CO^2 provenant de la dissociation de l'ion oxalique.

COOLBAUGH ⁽¹⁾ prépare Fe^2O^3 en décomposant l'oxalate ferreux.

Au cours de la pesée des divers oxydes pour la préparation des mélanges, nous avons pu constater que celui qui provenait du sulfate ferreux, pour un même poids, se présentait sous un volume plus grand que celui de l'hydrate. On a voulu déterminer la densité de ces corps, densité apparente au moyen du picnomètre.

Densité apparente. — Evidemment, il ne faut pas voir dans ce procédé une méthode bien rigoureuse que nous ne cherchons pas ici; la comparaison seule nous fixera. Les densités, par rapport à l'eau à 10° C., ont été les suivantes :

	d ¹⁹
Oxyde de l'hydrate précipité par NH^4 et calciné à 800° C.	= 4,66
» du sulfate ferrique calciné à 800° C.	= 4,66
» » ferreux » » 	= 3,70
» ferrique de la Sté Centrale des Produits Chimiques	= 4,1
(provenance inconnue)	
» du nitrate ferrique calciné à 800° C.	= 4,51
» du perchlorure ferrique calciné à 800° C.	= 5,80

PASCAL (Tome IX, p. 728) indique que la température de recuit influence la densité apparente dont la valeur vraie s'obtient au-delà de 850° C.

Au-dessous de 600° C., les gaz occlus et adsorbés font varier la densité. Voici d'ailleurs les valeurs empruntées à PASCAL :

Température de recuit	Densité apparente
de 500 à 600° C.	4,9
650 à 700° C.	5,04
à 750° C.	5,11
850° C.	5,17

MOISSAN ⁽⁷⁰⁾ signale également que la densité de l'oxyde ferrique varie entre 5,04 et 5,17, pour l'oxyde non magnétique obtenu à haute température.

Enfin, conséquence heureuse pour l'hydrométallurgie, l'oxyde ferrique jouit de la propriété de devenir d'autant plus réfractaire à l'attaque par les acides que la température du grillage a été élevée et prolongée. Le surgrillage modifie profondément l'oxyde à un degré plus élevé que l'oxyde de cuivre.

(1) Cité dans le rapport de SWARTZ et KRAUSKOPF, Trans. A.I.E.M. 1928, p. 491.

CHAPITRE III

Activité comparée de quelques préparations d'oxyde ferrique

On a ainsi obtenu quatre échantillons d'oxyde ferrique et on a ajouté à cette liste deux autres oxydes obtenus à partir du nitrate et du chlorure ferrique par calcination jusqu'à élimination totale des éléments volatils.

Les caractéristiques de ces divers oxydes sont les suivantes :

- Oxyde du monosulfure de fer calciné à 700° C. :

S soluble	=	0,69 %
S total	=	0,86 %
Gangue	=	15,6 %
Fe	=	54,6 %

- de l'hydrate ferrique par NH_3 , calciné à 700° C. Fe = 68,6 %

Celui-ci, calciné de 700° à 900° perd 1,68 % de son poids et sa teneur calculée devint = 69,5, conforme au dosage (page 65).

- du sulfate ferreux - calciné à 700° et lavé = Fe = 69,90 %

- du sulfate ferrique - calciné à 700° non lavé = Fe = 68,05 %

- du nitrate ferrique - calciné 1 h. à 650° C. = Fe = 69,90 %¹ exempt de nitrate

- du chlorure ferrique - calciné 1 h. à 650° C. = Fe = 69,75 % exempt de Cl

Compte tenu de ces teneurs, on a mis en présence :

1 mol. Fe_2O_3 et 1 mol. CuO

Ce dernier provenant de la décomposition du sulfate, comme nous l'avons exposé. C'est le seul que nous considérerons dans toute cette étude.

Le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Cu}}$ initial est de : 1,75.

Ces mélanges, agités dans des flacons pendant 30 minutes, puis tamisés à nouveau à la maille n° 100, ont été pesés dans des nacelles en porcelaine émaillée G.D.V.. La durée du chauffage, dans un courant d'air sec de 50 l./h., a été uniformément de 1 heure à 900° C.

Dès leur sortie du four, les nacelles ont été mises à refroidir sous une cloche.

Les résultats des dosages sont portés sur le tableau 7.

Tableau n° 7

ACTIVITÉ COMPARÉE DE QUELQUES PRÉPARATIONS D'OXYDE FERRIQUE
SUR CuO DU SULFATE

PROVENANCE	Monosulfure de fer	Hydrate ferrique	Sulfate ferreux	Sulfate ferrique	Nitrate ferrique	Chlorure ferrique
Perte en poids, %.....	0,65	4,3	1,79	0,25	0,40	0,50
Cu soluble cyanure, %.....	17,63	20,01	18,28	17,21	11,90	3,05
Cu sol. acide à 5 gr./l., SO^+H^2 , soit 0°4 Bé, %.....	17,75	20,11	18,43	17,43	12,05	3,00
Cu insoluble acide, %.....	4,50	5,30	8,50	8,47	14,55	23,23
Cu total (par addition), %.....	22,25	25,41	26,93	25,90	26,60	26,23
Cu total par analyse, %.....	22,30	25,40	26,88	25,95	26,60	
Cu total par calcul (d'après les mélanges initiaux), %.....	22,33	25,43	27,0	26,15	26,55	
S soluble, %.....	0,55					
S insoluble, %.....	0,04					
Cu total admis, %.....	22,275	25,40	26,90	25,925	26,60	26,23
Cu sol. acide/Cu total, %.....	79,7	79,5	68,5	67,2	45,3	11,4
Fe total sur résidu calciné, %...	39,7	44,5	47,10	45,10	46,34	
Rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Cu}}$	1,77	1,75	1,75			
Mélange No....	1	2	3	4	5	6

— Dès l'enfournement du mélange n° 1, il y a dégagement visible de gaz SO^3 persistant pendant une demi-heure.

— Le mélange n° 2 accuse une perte de poids élevée. Elle est due à la déshydratation de l'hydrate ferrique en passant de la température de dessiccation (700°) à 900° C.

— Les taux de solubilisation obtenus avec les mélanges 3 et 4 sont pratiquement identiques. Le chiffre le plus faible est celui qui correspond à un mélange préparé avec l'oxyde du chlorure (11,4 %); vient ensuite celui préparé avec le nitrate. Ces deux cas ne sont que purement instructifs et n'interviennent pas dans le cas des fours à pyrite industriels. Il est toutefois intéressant d'observer que l'activité à la ferritisation dépend, toutes choses égales, de la provenance de l'oxyde ferrique. Pour les autres mélanges (1, 2, 3 et 4), c'est l'oxyde du sulfate ferrique qui serait le plus actif.

On peut cependant objecter que les teneurs initiales ne sont pas identiques. On n'a pas pu faire autrement, à moins d'incorporer une matière inerte, ce que nous avons voulu éviter, sans pouvoir déduire une activité plus spécifique de l'oxyde provenant des sels ferriques puisque la calcination des monosulfure de fer et sulfate ferreux conduit toujours au sulfate ferrique avant d'atteindre le terme ultime de la dissociation.

La présence de SO^3 dans le grillage avec l'oxyde du monosulfure, seule, modifie le taux de solubilisation dans un sens favorable. Un essai avec bisulfure de fer aurait dû être fait à titre de comparaison mais, au moment de l'étude, nous ne disposions pas de ce produit à l'état pur ; au reste, son importance n'est que relative.

Enfin, remarquons que l'emploi de l'oxyde de l'hydrate, étudié par quelques auteurs, comme nous l'avons précédemment exposé, donne la moindre ferritisation du cuivre.

De sorte qu'en voulant nous rapprocher des conditions réelles de la ferritisation industrielle, c'est-à-dire en choisissant l'oxyde du sulfate ferrique, nous nous sommes heureusement placé dans le cas le plus favorable à la combinaison que nous nous sommes proposé d'étudier.

Il s'ensuit que notre étude diffère complètement, par ses matières premières utilisées, de celles qui ont été faites jusqu'à ce jour.

En outre, l'emploi de produits purs, provenant de divers fournisseurs français, n'a pu être envisagé par suite de l'impossibilité d'obtenir des renseignements sur le mode de préparation de ces produits.

Ces préparations paraissent être entourées du plus grand mystère, du moins en France.

TROISIÈME PARTIE

Méthodes analytiques

Les auteurs qui ont étudié le ferrite de cuivre s'accordent tous à reconnaître qu'il n'y a pas de méthode directe de dosage du ferrite contenu par exemple dans un mélange avec des oxydes ferrique et cuivrique à l'état libre.

L'analyse doit se borner à déterminer la quantité de ferrite par différence entre le cuivre total et le cuivre du CuO libre.

C'est le cas le plus simple de 3 constituants : CuO , Fe^2O^3 à l'état libre et $\text{CuO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$.

L'analyse se complique pour le cas des concentrés de cuivre et des résidus de pyrites grillées où, dans des cas anormaux on peut rencontrer du sulfure non grillé et de l'oxyde cuivreux ou ses produits de dissociation.

CuO et Cu^2O sont solubles dans un certain nombre de réactifs.

C. K. AVETISIAN ⁽⁶⁹⁾ a montré que l'on pouvait éliminer aisément (Cu^2S , CuS) mais que la chalcopryrite : Cu Fe S^2 était aussi insoluble que le ferrite dans le réactif choisi : la solution de cyanure de potassium à 70 gr. par litre dont il sera question plus loin.

Les sulfures de fer : FeS , FeS^2 , $\text{Fe}^n\text{S}^{n+1}$, ainsi que les oxydes FeO , Fe^2O^3 , Fe^3O^4 , sont également inattaqués par le même réactif.

Il n'existe pas de réactif du Fe^2O^3 qui n'ait une action aussi égale sur le ferrite, de sorte que, même après avoir extrait d'un mélange tout le CuO libre, il restera toujours un excès de Fe^2O^3 si la ferritisation n'a pas été complète.

Si, par ailleurs, l'on s'adresse aux propriétés magnétiques du ferrite, pour le séparer de l'oxyde ferrique, on fait la constatation suivante :

Fe^2O^3 du sulfate ferrique, calciné à toutes températures dans un courant d'air sec (50 l./h.) jusqu'à 1.100°C . reste non magné-

tique. Sa teinte rouge n'est pas altérée jusqu'à 1.000° C.. Il devient alors noir comme le ferrite en même temps que la masse se fritte.

Après 4 heures de chauffage :

à 900° C., il accuse une perte de poids de 0,30 % et

à 1000° C., cette perte est de 1,48 %

La teneur initiale en fer de 69,74 % reste inchangée, compte tenu de la légère perte de poids.

PASCAL indique que la calcination de l'oxyde Fe^2O^3 , dans un four électrique, pendant 6 heures à l'air libre, donne lieu à un commencement de réduction suivant la réaction :



Il ne peut être ici question de réduction puisque analytiquement la teneur en fer devrait passer à 72,35 % et la perte de poids devrait être égale à 44,9 %. Au surplus, le produit calciné n'est pas magnétique.

Si, à présent, l'on mélange le même oxyde ferrique rouge, non calciné, avec du ferrite et que l'on calcine dans un courant d'air sec pendant 4 heures à 900° C., on constate que tout l'ensemble est devenu magnétique bien qu'analytiquement l'oxyde en excès existe toujours à l'état libre.

Ce sont nos constatations.

Il existe une variété de Fe^2O^3 brun, rougeâtre, qui est magnétique.

KATO et TAKÉI ^(2°) l'obtiennent par le procédé de PLANIOL qui consiste à précipiter ensemble de leurs solutions les hydrates ferreux et ferrique et à calciner dans l'air à 300° C.

Notre expérience montrerait que l'addition d'un sel de cuivre, sous forme de ferrite, à de l'oxyde ferrique non magnétique donnerait naissance, après calcination, à un produit magnétique.

Nous rapprochons ce résultat de la réaction, signalée par MOISSAN ^(a), selon laquelle la calcination de l'oxyde ferrique provenant du chlorure avec des traces de nickel ou de cobalt fournit un produit magnétique.

Il s'ensuit que : toute méthode basée sur les propriétés magnétiques du ferrite ne permet pas de réussir sa séparation d'un mélange avec un excès de Fe^2O^3 .

(a) MOISSAN. t. 4. p. 347. 1905.

Au point de vue chimique, le dissolvant unanimement adopté pour dissoudre CuO libre est la solution de cyanure, potassium ou sodium, à 70-80 gr. par litre (solution à 8 %) (méthode SULLIVAN).

Les raisons qui nous font adopter ce réactif sont exposées aux pages 46 et 48 (solubilité de CuO dans divers réactifs).

L'acide sulfurique étendu devra, en outre, être considéré comme devant donner des renseignements pratiques pour le lessivage industriel.

Dosage du cuivre soluble

Nous entendons ainsi le cuivre soluble dans les solutions de cyanures. C'est celui de l'oxyde cuivrique et aussi celui de l'oxyde cuivreux. Nous avons traité (pages 46 et 48) au paragraphe « Solubilité de CuO dans divers réactifs » la question en détail. Nous indiquons seulement ici la méthode de dosage.

Selon la teneur présumée en cuivre total de la préparation à examiner, on pèse 1 ou 2 gr., respectivement pour des teneurs en Cu de 40 % et 25 %. On fait bouillir 20 à 30 minutes, à petit feu, dans un bêcher Pyrex, forme haute, de 750^{cc}, recouvert d'un verre de pendule avec 250^{cc} de solution fraîche, mais des soubressauts violents accompagnent l'ébullition et il est préférable de porter à l'étude chauffée à 110-120° pendant 2 heures avec des agitations intermittentes. Filtration et lavages par décantation à l'eau bouillante puis sur filtre pour faire un volume de 1 litre environ (réaction au nitrate d'argent). Evaporation à sec en présence d'un excès d'acide nitrique concentré à 40° Bé ($d = 1.384$) nécessité d'une siccité complète et d'une reprise par l'acide sulfurique dilué (moitié 66° + moitié eau) pour l'élimination des chlorures que l'on peut rencontrer dans le cyanure employé.

Electrolyse en présence d'acide nitrique (30^{cc} pour 300^{cc} de liquide) sous 2 ampères au début, 4 ampères à la fin, avec agitation. On obtient le cuivre soluble cyanure qui, dans notre cas, est le CuO .

On dose le cuivre insoluble sur le résidu après traitement précédent et après incinération du filtre dans un creuset porté à 500° C. devant un moufle.

Attaque par HCl pur et concentré qui dissout le tout à l'ébullition. Réduction vers 60° C. du fer par 40^{cc} de solution de bisulfite de soude versée à froid, évaporation par ébullition avec HCl , précipitation par H^2S . Filtration, incinération du précipité dans

le moufle à 500°-550° C.. Dissolution par 30^{cc} NO³H conc., puis électrolyse du volume porté à 250^{cc} en présence de 3^{cc} de sulfurique pur, sous 2 ampères puis 4 ampères pour achever de déposer les derniers milligrammes.

Le cuivre total est dosé selon le même principe, après attaque par HCl seul.

Cuivre soluble acide

L'industrie du lessivage des résidus de pyrite cuivreuse se préoccupe davantage des quantités de cuivre soluble dans l'acide.

Il n'y a pas de méthode standard pour définir ce dosage, chaque établissement adoptant le titre et le volume d'acide qui lui conviennent le mieux soit pour la rapidité de l'analyse, soit pour la comparaison avec le travail industriel.

Cette comparaison s'éloigne d'ailleurs du domaine de la réalité pour plusieurs raisons dont la primordiale est la granulométrie. Alors que le lessivage industriel se fait sur matière telle qu'elle sort des fours, sans aucun broyage, l'analyse doit être faite sur produit pulvérisé à une maille assez petite (tamis n° 60, vide de maille = 0 $\frac{m}{m}$ 28).

Par cuivre soluble, on comprend tous les sels de cuivre qui se dissolvent dans un acide sulfurique très étendu. Ce sont normalement : Cu SO⁴, CuO, $\frac{1}{2}$ Cu²O.

Dans le cas de formation de ferrite, la concentration et la température de l'acide agiront pour favoriser la dissolution de ce composé.

Méthodes de dosages industrielles

Les renseignements recueillis auprès de quelques établissements français sur le procédé analytique employé paraissent indiquer que chaque usine attache peu d'importance à ce dosage parce que dans les marchés passés avec l'industrie sidérurgique, les minerais de fer sont vendus sous certaines garanties dont celle du cuivre total uniquement. Il est possible, aussi, que l'étude de l'extraction du cuivre par voie humide n'ait pas été approfondie ou encore que la sobriété des renseignements fournis ait eu un caractère intentionnel.

Il y a lieu de rendre ici hommage à la Société des Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey (⁷¹), qui a eu l'initiative de faire paraître en 1936 un ouvrage complet des méthodes

prises au point par son laboratoire central et couramment employées dans ses usines.

Dans ce traité, le dosage du cuivre soluble est exposé avec détails ; nous confronterons les résultats qu'il donne avec les rares données rassemblées péniblement afin d'élaborer une méthode qui nous servira de référence (p. 81).

La méthode de la Société de Saint-Gobain est la suivante :

La macération avec un acide sulfurique faible, constitué par 500^{cc} d'eau et 2 à 3^{cc} d'acide conc. (66° B^e, d = 1840) dure une nuit. Le poids de résidu en œuvre est de 50 gr., passés au tamis 60. On ajoute 10^{cc} d'eau pour compenser le volume occupé par le résidu. On mélange bien, filtre sur filtre sec, prélève 100^{cc} de liquide qu'on additionne de 50^{cc} d'acide chlorhydrique pur. On précipite à 60° C. par une trentaine cm³ d'une solution à 150 gr. par litre de sulfure de sodium cristallisé. Le précipité est calciné puis, après refroidissement, il est dissous dans 7 à 8^{cc} d'acide nitrique. On évapore et verse dans un vase à électrolyse ; on étend à 300^{cc}, ajoute 30^{cc} d'acide nitrique et on procède à l'électrolyse sous 2 ampères.

Pour achever plus rapidement le dépôt, nous portons l'intensité à 4 ampères sur la fin de l'électrolyse, avec agitation de l'électrolyte. Nous passons sur les détails opératoires que l'on trouvera dans le traité, à la page 124.

Cet acide faible renferme 5 gr. SO⁴H² par litre (0°4 B^e).

— Une autre méthode d'usine, dite rapide, consiste à mettre en contact 10 gr. de résidus finement broyés dans une fiole jaugée de 500^{cc}, avec 400^{cc} d'eau et 10^{cc} de sulfurique (d = 1840).

Après 3 heures de macération avec agitation intermittente, on affleure et on filtre. On prélève 100^{cc}, chauffe à l'ébullition en ajoutant une pincée de KClO³. On refroidit à 60°, ajoute un excès d'ammoniaque, laisse déposer, filtre et lave. On concentre à 100^{cc}, acidule par 5^{cc} d'acide chlorhydrique conc. et précipite par H²S. Lavage, séchage, calcination du Cu²S.

Coefficient de multiplication pour rapporter à 100 = 39,94.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur l'insuffisance de ce mode de dosage à la fois par son principe même et par le manque de précision des pesée et prélèvement.

Les seules méthodes précises employées concurremment sont basées sur l'électrolyse et sur l'iodométrie.

Les Américains se servent indistinctement de l'une ou de l'autre avec préférence marquée pour l'iodométrie (THOMPSON, BUTLER, FLOE et DRUCKER) avec cette particularité qu'ils bloquent le fer par du fluorure de sodium.

Nous avons dosé le cuivre mis en solution par la méthode électrolytique en suivant les grandes lignes du traité de A. SANFOURCHE ⁽⁷¹⁾ (déjà cité).

FLOE et DRUCKER, pour doser le cuivre soluble acide contenu dans un concentré, utilisent des titres d'acide et des conditions variables d'un essai à l'autre.

— Leur méthode ⁽⁵³⁾, pour un concentré renfermant 20 % de cuivre, consiste à mettre 50 gr. en contact avec 250^{cc} d'acide sulfurique à 10 % (100 gr. d'acide conc. d = 1840 dans 100^{cc}), soit 8°5 à l'aréomètre Baumé, pendant 3 heures avec agitation.

Ou : 0 gr. 5 d'un concentré à 32 % Cu avec 30^{cc} ou 50^{cc} d'un acide à 5 %, soit 4° B^e, pendant une demi-heure à 40° C.

Ou enfin, 250 gr dans 1.500^{cc} d'acide à 10 % pendant 1 heure à 90° C. ⁽⁴⁶⁾.

BAROCH ⁽⁴⁹⁾, adopte la seule concentration de 5 %, soit à froid (90,7 % de cuivre dissous) soit à chaud, sans préciser (94,6 % de récupération).

Si l'on compare les quantités d'acide mises en jeu dans ces divers modes opératoires, aux quantités théoriquement nécessaires pour dissoudre la totalité du cuivre, ce qui représente par conséquent un maximum, on constate des variations énormes entre chaque procédé. Ces chiffres sont condensés dans le tableau suivant :

Méthode n°	Poids de substance en analyse	Cuivre en œuvre	Volume d'acide employé	SO ⁴ H ² en œuvre	SO ⁴ H ² % de Cu	Quantité théorique SO ⁴ H ² % de Cu	Rapport : Quantité employée / Quantité théorique
1 { a) b)	50 gr. à 20 % Cu	10 gr.	250 ^{cc} à 100 gr./l. (soit acide à 8°Bé)	25 gr.	250	154	1,6
	0 gr. 5 à 32 % Cu	0gr.16	30 ^{cc} à 50 gr./l. (acide à 4°2)	1 gr. 5	937	154	6 -
2	50 gr. à 1 % Cu	0gr.5	500 ^{cc} à 5 gr./l. (0°4)	2 gr. 5	500	154	3,2
3	10 gr. à 1 % Cu	0gr.1	400 ^{cc} à 42 gr./l. (3°)	17 gr.	17.000	154	111
4	Lessivage des résidus dans l'industrie	—	acide à 6°5	—	662	154	4,3
			acide à 7°		554		3,6

On observe que, seule, la méthode 2 se rapproche le mieux de l'excès d'acide employé dans la marche industrielle.

Cependant cet excès d'acide n'est qu'apparent parce qu'il est calculé d'après la teneur en cuivre alors que d'autres éléments solubles dans l'acide faible tels que zinc, chaux et fer, pour ne citer que les principaux interviennent pour neutraliser l'acide mis.

Prenons un exemple :

Il s'agit d'un résidu de pyrite renfermant :

$$\begin{aligned}\text{Cu total} &= 1,74 \% \\ \text{Zn total} &= 1,94 \%\end{aligned}$$

— Eléments solubles dans l'eau pure à 70° C. :

$$\begin{aligned}\text{Cu} &= 0,715 \% \\ \text{Zn} &= 1,20 \% \\ \text{Fe} &= 0,30 \%\end{aligned}$$

$$\text{Taux de sol.} = \frac{0,715}{1,74} = 41,1 \%$$

— Dosage selon la méthode 2 :

Cu sol. ac. 5 gr./l.	= 1,09 %	Taux = 62,5 %
Zn " "	= 1,20 %	
Fe " "	= 1,90 %	
CaO " "	= 0,75 %	
MgO non dosé		

— Le résidu analysé selon la méthode 4 proposée, méthode industrielle (voir p. 81), renferme :

$$\text{Cu sol. acide 100 gr./l.} = 1,28 \% \quad \text{Taux} = 73,5 \%$$

Etablissons le bilan de SO^4H^2 requis par chaque impureté en se souvenant que le dosage est fait sur 50 gr. de résidus mis dans 500^{cc} d'acide.

$$\text{Cu soluble : } \frac{1,28 - 0,715}{2} \times 1,54 = 0,434 \text{ gr. } \text{SO}^4\text{H}^2$$

$$\text{Zn soluble : } \frac{1,94 - 1,20}{2} \times 1,5 = 0,555 \quad \text{»}$$

$$\text{Fer soluble : } \frac{1,90 - 0,30}{2} \times 2,63 = 1,970 \quad \text{»}$$

$$\begin{aligned}\text{CaO soluble : } \frac{0,75}{2} &\times 1,75 = 0,647 \quad \text{»} \\ \text{Total} &= 3,606 \quad \text{»}\end{aligned}$$

C'est l'acide nécessaire pour 50 gr. de résidus, or 500^{cc} d'acide à 5 gr. par litre n'en renferment que 2 gr. 5.

Par conséquent, il est bien confirmé que la méthode convient mal pour un résidu.

Une autre constatation est celle de la concentration de l'acide qui joue un rôle de première importance pour accélérer l'épuisement des résidus, à la fois par la teneur plus élevée en SO^4H^2 et par le dégagement de chaleur de dissolution des autres sels basiques.

Industriellement, elle est limitée par la dépense et par la suite des opérations visant l'extraction du métal. En effet, si le dépôt électrolytique est envisagé, BAROCH recommande de ne pas dépasser 25 gr. d'acide par litre (électrolyte de tête). Si l'on considère la récupération par précipitation au moyen de ferraille, une trop grande acidité est également nuisible parce qu'elle attaque le fer inutilement. Comme conséquence, le ciment de cuivre obtenu est chargé en sels de fer (hydrolyse à fin d'acidité).

Les durées de macération indiquées dans les méthodes d'analyse et limitées à 3 heures ou à 12 heures, ne sont pas comparables aux séjours en cuve industriels qui portent sur plusieurs jours. Mais on objectera que les macérations prolongées sont indispensables pour la pénétration dans les grains de résidus alors que la méthode de dosage s'exécute sur minerai finement broyé.

On a voulu se rendre compte si les durées de macération indiquées étaient suffisantes ; l'examen a été fait sur un résidu de pyrite en appliquant les quatre méthodes du tableau de la page 78.

— *Méthode 1 (b).* — 6 fois la quantité théorique d'acide.

Quantité d'acide adaptée pour la teneur présumée en cuivre (environ 1 %). — 4 heures à 40° C.

Résultat..... Cu sol = 0,94 %.

— *Méthode 2.* — 3,2 fois la quantité théorique d'acide.

Durée de macération	= une nuit (12 h.)	= Cu sol.	= 0,72	%	(Méthode de
»	un jour	= »	= 0,76	%	référence)
»	deux jours	= »	= 0,78	%	
»	trois jours	= »	= 0,8025	%	
»	quatre jours	= »	= 0,81	%	
»	cinq jours	= »	= 0,81	%	

— *Méthode 3.* — 111 fois la quantité théorique d'acide.

Durée de macération	= trois heures	= Cu sol.	= 0,80	%	(Méthode de
»	deux jours	= »	= 0,825	%	référence)
»	trois jours	= »	= 0,825	%	

Remarque. — Une indécision de 1 mgr. sur la pesée du cuivre se traduit ici par une différence de 0,05 % sur la teneur trouvée. La teneur en cuivre soluble pourrait devenir, alors, égale à 0,875 %. Précision trop insuffisante.

— *Méthode 4* — 4,3 fois la quantité théorique d'acide.

Pesée : 50 gr. qui exigent 25 % de leur poids pour être imprégnés par l'acide ; ce qui est conforme aux constatations industrielles.

On complète à 33^{cc} la quantité d'acide à 80-100 gr. par litre (soit 8° B°), 36 heures de macération, filtration, lavage et dosage.

Résultat..... Cu sol. = 0,86 %.

Cette méthode est notre méthode de référence.

Il s'ensuit que la durée de macération de la méthode 2, limitée à une nuit est manifestement insuffisante. Il faut la porter à 4 jours. Nous avons d'ailleurs constaté que cette durée dépendait de l'origine du minerai. Malgré cela, elle n'est pas comparable au traitement industriel qui aurait donné un taux de récupération du cuivre correspondant à la teneur en cuivre soluble de 0,86 %. Dans ces conditions, il y aurait apparemment du moins, une solubilisation meilleure en cuves. Cette anomalie cesse par l'emploi d'une méthode de dosage appropriée.

N'était-ce l'insuffisance de précision de la méthode 3, celle-ci donnerait, après 3 heures, le même chiffre que la méthode 2, modifiée par prolongation de la durée de macération.

Si l'on fait le rapport du cuivre soluble au cuivre total pour chacun des résultats obtenus, on obtient les taux de sulfatation suivants qui accentuent davantage les écarts relevés :

Méthode 1 b	=	76,4 %
» 2	{	= 58,6 % (une nuit)
» 3		= 65,8 % (4 jours)
» 4	=	67,0 %
» 4	=	70,0 %

Mettant de côté la méthode 1 b qui fait intervenir la chaleur, l'emploi des méthodes 2 et 3 conduit à des rendements déficitaires.

Méthode de dosage du cuivre d'un résidu par KCN. — C'est la méthode exposée pour CuO à la page 47. En opérant sur 50 gr. de résidu et 250^{cc} de solution de cyanure, nous avons trouvé sur le même échantillon :

Cu sol. KCN = 0.85 %

Donc résultat identique à celui de la méthode 4 proposée qui

conduit à la conclusion donnée à la page 200 sur l'inexistence du ferrite de cuivre dans un résidu de pyrite.

On s'est proposé, à présent, de comparer la méthode 2 avec la méthode standard au cyanure, mais dans le cas précis de séparation d'un mélange avec le ferrite.

— Pour cela, on a chauffé à 900°C. , pendant 4 heures, le mélange équimoléculaire = $1\text{ CuO} + 1\text{ Fe}^2\text{O}^3$ finement pulvérisé pour passer au tamis n° 100. Ces oxydes sont ceux dont il est question au chapitre des « Préparations ».

Après refroidissement, sous cloche, le produit renferme :

Cu soluble dans NaCN	= 12,26 %
Cu total	= 25,84 %
Soit Cu sous forme ferrite	= 13,58 %
Fe total	= 47,35 %

Ce mélange, mis en macération avec l'acide de la méthode 2 (5 gr. SO^4H^2 par litre, soit $0^{\circ}4\text{ B}^{\circ}$, dans des conditions comparables à cette méthode, c'est-à-dire en mettant 2 gr. (0 gr. 5168 de cuivre) en contact avec 500^{cc} d'acide, a donné après quatre jours : Cu sol. acide = 12,28 %.

Donc, même résultat que par le cyanure.

Cet essai est confirmé par bien d'autres dont les quelques suivants :

Même mélange calciné 17 h. 30 à 600°	KCN = 25,875 %	acide = 25,87 %
3 h. à 700°	» = 25,88 %	» = 25,875 %

— Autre vérification : après élimination du CuO libre, lavages et dessiccation à 120° , on a vérifié sur 2 gr. de ferrite impur que le traitement complémentaire par 250^{cc} de solution de cyanure ne dissolvait plus de cuivre. 1 gr. de cet échantillon a été mis en macération dans 150^{cc} d'acide à 5 gr. SO^4H^2 p. litre pendant 4 jours à 12°C.

Aucune dissolution du cuivre n'a été constatée ; seul, un peu de fer a été solubilisé.

Il résulte de ces essais que l'acide à 5 gr. SO^4H^2 par litre ($4^{\circ}\text{ B}^{\circ}$) en l'absence d'autres sels solubles, dissout intégralement, et seulement, l'oxyde de cuivre libre à l'exclusion du ferrite tout comme agissent les solutions de cyanures.

Par conséquent, dans l'application de la méthode 2, le ferrite ne sera pas attaqué alors que dans l'acide du lessivage industriel (à 80 gr. par litre), il pourra être partiellement solubilisé comme

en témoignent les chiffres suivants obtenus sur le mélange : 1 CuO + Fe²O³.

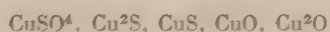
Tableau n° 8

TEMPERATURE et durée de la calcination		Cu % soluble KCN	Cu % soluble acide à 100 gr./l.
750°	1 h.	24,90	25,90
750°	2 h.	24,43	25,20
800°	4 h.	19,20	20,40
850°	1 h.	17,75	18,90
850°	4 h.	13,625	14,85
900°	1 h.	12,50	14,95
950°	3 h.	10,45	11,05

Nous nous proposons donc de suivre le degré de ferritisation des calcinations par le dosage du CuO libre au moyen de la solution de cyanure de sodium ou de potassium à 80 gr. par litre, qui donne le même résultat que la macération avec l'acide à 5 gr. SO⁴H² par litre pendant 4 jours.

Toutes les autres concentrations d'acide provoquent la partielle dissolution du ferrite contrairement à l'opinion de ASHCROFT qui prétend que les ferrites de cuivre sont insolubles dans n'importe quelle solution acide.

Dans un résidu de pyrite grillée, il sera par conséquent possible de dissoudre dans la solution de cyanure à 80 gr. par litre :



en laissant insolubles : le ferrite de cuivre, la chalcoppyrite, le cuivre métal et les oxydes de fer.

Nous avons examiné aux pages 80 et 81 le cas d'un résidu de pyrite analysé d'après la méthode au cyanure comparativement à la méthode n° 2, par l'acide à 5 gr./l.

Cette dernière est impropre pour le dosage envisagé, mais elle convient très bien pour nos préparations de ferrite. Nous emploierons au cours de cette étude indistinctement l'une et l'autre comme devant donner les mêmes résultats. Ce qui a été confirmé.

L'acide à 100 gr. par litre interviendra aussi dans notre examen pour servir de comparaison avec le travail industriel.

Examen de solubilité de Cu^2S dans la solution de cyanure

Cu^2S est entièrement solubilisé par la solution type de cyanure. Nous l'avons vérifié sur un sulfure provenant des Etablissements O.S.I., mais d'origine inconnue.

Ce corps renferme :

$$\begin{array}{l} \text{Cu} = 79,6 \% \\ \text{S} = 20,2 \% \end{array}$$

donc $\frac{\text{Cu}}{\text{S}} = 3,94$ pour un rapport théorique de 3,96 pour corps purs.

1 gramme pulvérisé au tamis n° 100, traité par 250^{cc} de cyanure de sodium 8 % est complètement solubilisé à l'ébullition.

Le dosage du cuivre et du soufre confirme les teneurs trouvées initialement.

Cette observation est en concordance avec les conclusions de l'étude de C. K. AVETISIAN (loc. citée).

Détails sur le dosage du cuivre soluble acide

Pour la détermination du cuivre soluble dans l'acide et contenu dans des préparations de ferrite, on a tenu compte de la teneur présumée en cuivre de l'échantillon.

Par exemple, dans le cas d'une préparation où les deux oxydes entrent dans le mélange en proportions équimoléculaires, on doit avoir 25,9 à 26,6 % de cuivre total.

On pèse alors 2 gr. de matière renfermant environ 0 gr. 520 de cuivre. La quantité d'acide à employer selon la méthode 2 est indiquée dans le tableau de la page 78. Elle sera en SO^4H^2 :

$$0,520 \times 1,54 \times 3,2 = 2 \text{ gr. } 56 \text{ (chiffre maximum)}$$

On emploiera : 500^{cc} d'acide à 5 gr. par litre (0°4 B°).

La macération dure 4 jours après lesquels on filtre sur sans cendres, lave à fond, laisse reposer 12 heures le filtrat pour laisser déposer le résidu fin qui traverse au moment des lavages à l'eau bouillante, sépare à nouveau le filtrat clair par décantation puis par filtration, lave complètement le filtre qui est conservé avec le premier filtre pour y rechercher et doser le cuivre insoluble.

Le dosage du cuivre soluble est fait sur le filtrat directement par électrolyse après acidification nitrique (30°).

On dose le fer solubilisé dans le liquide après l'électrolyse, par précipitation au moyen de l'ammoniaque-filtration du précipité-

dissolution sulfurique, réduction par le zinc grenailé et titrage au permanganate de potassium au dixième $\frac{N}{10}$

Pour les autres concentrations d'acide, le même volume (500^{cc}) est employé pour 2 gr. de cette préparation.

Enfin, dans le cas d'un mélange à 40 % de cuivre total (préparation répondant au mélange : $2 \text{ CuO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$), on calcule de la même manière qu'il faut mettre :

390^{cc} d'acide à 5 gr. SO^4H^2 par litre pour 1 gr. de produit

Il y a lieu de faire observer que dans l'emploi de solutions fortes d'acide (100 gr. SO^4H^2 par litre, par exemple), la présence d'une grande quantité de fer ferrique solubilisé retarde le dépôt

électrolytique du cuivre. Le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Cu}}$ arrive à atteindre la valeur 2,9 et même à dépasser 3,1. En d'autres termes, la teneur en fer ferrique est de l'ordre de 3 grammes par litre alors qu'il est recommandé de ne pas dépasser 2 gr./litre pour un bon dépôt électrolytique industriel (T.A.I.M.M.E. vol. LXX. 1924, p. 533, Electrolytic Copper Extraction Process).

Il faut alors recourir à la précipitation du sulfure de cuivre en milieu HCl pour séparer le cuivre des sels de fer gênants.

On poursuit comme indiqué pour le dosage du cuivre insoluble ou du cuivre total.

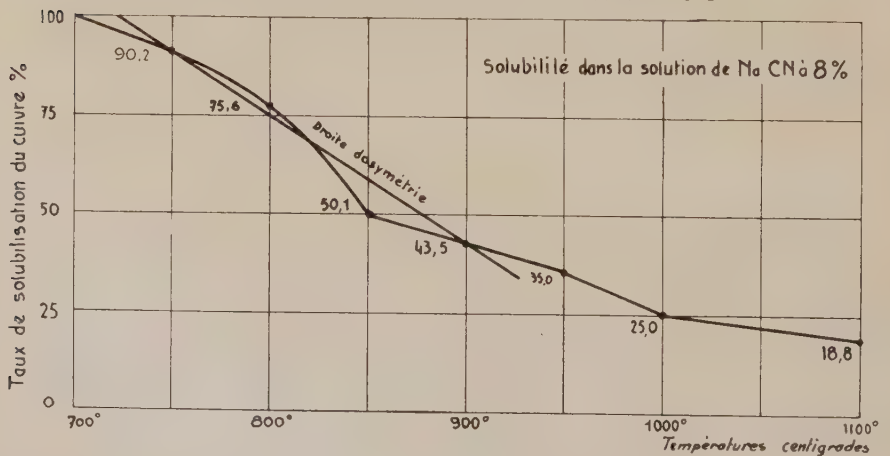
Tableau n° 9

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE = 4 HEURES A t°

Température	Cu Sol. NaCN	Cu sol. ac. à 100 gr./l. SO ⁴ H ²	Cu insol. NaCN	Cu total	Cu sol. % NaCN	Cu total acide	Cu du ferrite (par calcul)	Ferrite formé (rap- porté à 20,57)
Initial	26,00 (au lieu de 26,57)		0	26,00	100			
600°	26,00		0	26,00	100			
650°	26,02		0	26,02	100			
700°	25,90	26,00	0	25,90	100			
750°	23,45	23,66	2,55	26,00	90,2	91,0	3,63	13,7
800°	19,66	20,40	6,35	26,01	75,6	78,4	8,40	31,7
850°	13,04	14,85	12,99	26,03	50,1	57,0	15,00	58,4
900°	11,30	13,35	14,70	26,00	43,5	51,3	17,10	64,6
950°	8,85	8,90	16,50	25,35	35,0	35,0	18,55	69,8
1000°	6,32	8,10	18,93	25,25	25,0	32,1	20,6	77,6
1100°	4,71	6,50	20,34	25,20	18,80	25,8	21,8	81,3

- Graphique 3 -

Réaction équimoléculaire : $1 \text{ CuO} + \text{Fe}^2 \text{ O}^3$ - 4 heures à t°



QUATRIÈME PARTIE

Réaction entre Oxydes

CHAPITRE I

Mélange équimoléculaire

On a mis en présence les quantités d'oxydes cuivrique et ferrique correspondant aux poids moléculaires, compte tenu de la pureté des constituants, c'est-à-dire : 159 gr. $68 \text{ Fe}^2\text{O}^3$ pour 79 gr. 57 de CuO .

Les oxydes préalablement pulvérisés pour passer au tamis n° 100 sont agités pendant 30 minutes dans un flacon de grande capacité.

Influence de la température

Chaque essai a porté sur 10 gr. placés dans des nacelles en porcelaine G.D.V. pour les températures n'excédant pas 1.000°C . ou en alundum pour celles de 1.000° et au-dessus. La durée a été uniformément de 4 heures dans un lent courant d'air sec (50 l./h.).

Dès la sortie du four, les nacelles sont placées sous cloche pour les laisser refroidir lentement. Elles sont pesées immédiatement après, leur contenu est broyé à nouveau pour obtenir la même finesse, au mortier d'agate, qu'avant calcination, puis analysé. L'extraction du CuO libre est faite sur 2 gr. par la solution de cyanure de sodium. La quantité de ferrite se calcule sur la base du cuivre insoluble et le taux de solubilisation, est le rapport du cuivre soluble au cuivre total.

Les résultats sont rassemblés sur le tableau n° 9.

On remarque que la teneur en cuivre total diminue à partir de 950° : de 26 % elle tombe à 25,2 %.

C'est qu'à partir de cette température, il y a pénétration des corps dans la nacelle qui reste imprégnée des produits de la fusion et aussi une certaine volatilisation de CuO .

On conclut que :

La formation de ferrite est nulle jusqu'à 700° après 4 heures de calcination. A partir de cette température, elle a lieu assez rapidement, ainsi que le montre le graphique 3. La représentation graphique accuse une légère inflexion qui semble indiquer une allure plutôt rectiligne entre 700° et 900° , qu'on a tracé sous le nom de droite de symétrie. Au-delà, la courbe a une forme nette avec tendance à devenir asymptotique.

En d'autres termes, il n'est pas possible de ferritiser entièrement l'oxyde cuivrique en chauffant pendant 4 heures des proportions équimoléculaires des oxydes jusqu'à 1.100°C .

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus par THOMPSON qui travaille, non pas sur les oxydes mais sur les hydrates précipités et desséchés, on voit qu'à 950° le pourcentage de ferrite atteint à peine 69,8 % dans notre cas, alors que cet auteur arrive à 86 % en 2 heures à 930° .

BUTLER, lui aussi, prépare son ferrite, selon le procédé de THOMPSON, en chauffant 1 heure à 900°C . avec un rendement de près de 100 %.

La réaction entre oxydes est donc moins vive.

Recherches en vue d'obtenir du ferrite pur

En présence des résultats précédents, on a cherché à convertir tout le CuO non transformé en ajoutant de l'oxyde ferrique aux produits déjà calcinés.

Les considérations des conditions industrielles des fours à pyrite d'une part et d'autre part, l'indication des essais d'auteurs américains conduisent à travailler à la température de 900°C .

On a calciné à 900° pendant 4 heures, dans un courant d'air sec (50 l./h.) le même mélange équimoléculaire en plusieurs opérations pour obtenir un échantillon copieux de 200 grammes.

Cet échantillon (n° 3) renferme :

Echantillon n° 3 :

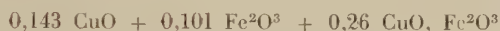
Cu de CuO libre :	9,09 %	(soit CuO libre = 11,38 %)
Cu total	25,84 %	au lieu de 26,57 (teneur théor.)
Cu du ferrite	16,75 %	(CuO corr. = 20,98 %)

On calcule alors Fe combiné à Cu sous forme de ferrite :

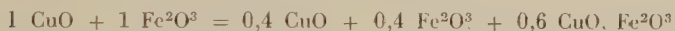
$$\begin{aligned}\text{Fe} &= 16,75 \times 1,75 = 29,32 \% \\ \text{Fe}^2\text{O}^3 \text{ combiné} &= 41,91 \% \\ \text{Ferrite} &= 20,98 + 41,91 = 62,89 \%\end{aligned}$$

Fe^2O^3 libre sera donc le complément à 100 de la somme : CuO libre + ferrite, soit : 25,73 %.

En fonction du poids moléculaire des composants, le mélange répond à la formule :



La réaction se rapproche de la suivante :



On constate dans cette préparation une ferritisation plus avancée que dans l'essai porté sur le tableau n° 9, à 900°. C'est dire que toutes les conditions étant identiques, la réaction entre produits pulvérulents n'est pas toujours constante. La vérification en a été faite maintes fois au cours de ce travail comme nous le verrons plus loin.

a) *Ferritisation par un excès de Fe^2O^3 .* — On a mélangé aux 200 gr. de la préparation précédente (n° 3) : 123 gr. 22 de Fe^2O^3 . On a obtenu l'échantillon n° 4 qui a été calciné 4 heures à 900° C. pour produire l'échantillon n° 5.

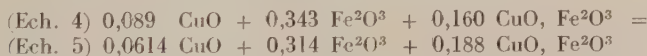
Echantillon n° 4
(avant la calcination)

CuO libre	= 7,10 %
Ferrite	= 38,27 %
Fe^2O^3 libre	= 54,63 %

Echantillon n° 5
(après la calcination)

CuO libre	= 4,88 %	
Ferrite	= 45,00 %	(gain = 6,73 %)
Fe^2O^3 libre	= 50,12 %	(perte = 4,5 %)

On écrit la réaction suivante :



qui indique bien que la disparition de 0,029 mol. de Fe^2O^3 a fait place à un apport de 0,028 mol. de ferrite, soit une réaction moléculaire.

Comparons ces résultats avec ceux obtenus dès la première opération où il y a eu : Fe^2O^3 = 67,64 % et CuO = 32,36 %.

20,98 % de CuO ont été convertis en ferrite en 4 heures en laissant un excès de Fe^2O^3 égal à 25,73 % du total des composants ; 41,91 parties de Fe^2O^3 se sont unies à 20,93 parties de CuO.

L'activité du Fe^2O^3 peut s'écrire : $\frac{41,91}{67,64} = 62,00 \%$

Dans le cas présent, où il entre dans le mélange 54,63 % de Fe^2O^3 , dont 38 % n'ayant pas subi la première calcination, 4,5 % seulement ont réagi, indiquant ainsi une activité égale à : $\frac{4,5}{54,63} = 8,2 \%$

On peut en déduire que si l'addition de Fe^2O^3 frais ne donne pas le même taux de ferritisation qu'au début, c'est que l'oxyde de cuivre a subi une certaine agrégation qui lui enlève tout ou une partie de ses propriétés.

Pour s'en convaincre, on a prolongé le séjour à 900° C. pendant 4 heures de l'échantillon n° 5 préalablement broyé. On a obtenu l'échantillon n° 6 suivant :

Echantillon n° 6
(après deuxième calcination)

CuO libre	= 4,08 %	perte de poids = 0
Ferrite	= 47,85 %	(gain = 2,85 %)
Fe^2O^3 libre	= 48,07 %	(perte = 2,05 %)

La perte de 2,05 % en Fe^2O^3 libre correspond à un gain de 2,85 % sur la teneur en ferrite.

L'activité de Fe^2O^3 est alors : $\frac{205}{50,12} = 4,1 \%$

Cette activité va en décroissant avec la durée du chauffage.

L'oxyde ferrique réagit rapidement dès le premier contact lorsque CuO n'a pas été surchauffé ; mais il se confirme que, après calcination de ce dernier, la ferritisation se fait plus lentement. On est tenté de croire que CuO devient réfractaire à l'action de Fe^2O^3 , tout comme il perd une partie de sa solubilité dans divers réactifs ainsi qu'il a été exposé précédemment au chapitre des « Matières premières ».

b) *Ferritisation avec un excès de CuO.* — Même si la ferritisation avait été complète, il aurait été impossible de séparer le ferrite du grand excès de Fe^2O^3 .

Il semble alors préférable de faire l'inverse en essayant de combiner l'oxyde ferrique libre à un excès de CuO frais dont on connaît des moyens d'élimination n'altérant nullement le ferrite.

On a repris l'échantillon n° 5 renfermant 50,12 % de Fe^2O^3 libre.

100 gr. ont été mélangés à 42 gr. 5 de CuO , quantité excédant celle nécessaire théoriquement à la neutralisation de Fe^2O^3 libre et permettant d'avoir une teneur en Cu du CuO libre, un peu supérieure à celle d'un ferrite pur (26,57 %).

L'échantillon n° 7 renferme :

Echantillon n° 7 :

CuO libre	=	33,34 %
Ferrite	=	30,55 %
Fe^2O^3 libre	=	36,11 %

Après 4 heures de calcination à 900° , on obtient l'échantillon n° 8.

Echantillon n° 8 :

CuO libre	=	28,20 %	
Ferrite	=	45,80 %	(gain = 15,25 %)
Fe^2O^3 libre	=	26,00 %	(perte = 10,11 %)

On constate une perte de 10,11 % sur la teneur en Fe^2O^3 libre alors que dans l'échantillon n° 5, où la proportion d'oxyde ferrique libre est initialement supérieure de 50 %, cette perte n'a été que de 4,5 %.

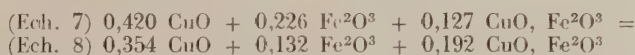
Dans l'échantillon 5, le rapport $\frac{\text{Fe libre}}{\text{Cu de CuO}} = 8,95$, dans l'échantillon n° 8 il est de 0,806.

Si l'on prolonge la durée de la calcination de 4 heures avec broyage après chaque heure de chauffage pour renouveler les surfaces, on s'aperçoit avec déception qu'il n'y a plus de réaction, ce qu'indique l'analyse de l'échantillon n° 9.

Echantillon n° 9 :

CuO libre	=	28,47 %
Ferrite	=	45,53 %
Fe^2O^3 libre	=	26,00 %

Les réaction s'écrivent :



réaction équimoléculaire, puisque la disparition de 0,066 moléculaire de CuO est compensée par un gain de 0,065 mol. de ferrite.

On est conduit à conclure que la surchauffe des 2 oxydes ralentit la formation du ferrite, altérant plus CuO que Fe_2O_3 (a).

On ne peut pas encore assurer que la transformation en ferrite soit plus active lorsque CuO est en excès par rapport à Fe_2O_3 .

Dans ce cas, la prolongation de la durée de la calcination ne peut vraisemblablement pas augmenter la formation du ferrite et l'on peut, dès à présent, prévoir que la réaction aura lieu dès le début de l'enfournement, à la température considérée.

Influence du temps

Les mêmes essais ont été repris en faisant varier la durée de séjour dans le four pour chaque température examinée.

Le tableau n° 10 récapitule les résultats :

Les résultats sont portés sur le graphique 4.

Il se confirme que la formation du ferrite est nulle à 600°C. , même après 17 heures 30 de chauffage.

Le ferrite commence à apparaître entre 700° et 750°C.

On remarque que l'action n'est vive que pendant la première heure et particulièrement aux températures élevées (900° et au-dessus) ; après ce temps, la réaction marque un ralentissement d'autant plus accentué que la température est élevée. A 1.000°C. , une anomalie se manifeste. Elle est répétée à 1.100°C. Après 2 heures, le taux de solubilisation est supérieur à celui réalisé après 1 heure. Nous avons tracé en pointillé la droite qui joint ces deux coordonnées et avons fait passer la courbe représentative au milieu pour se raccorder à l'ordonnée de 4 heures.

A 1.100°C. , il est clair que la fusion partielle des 2 oxydes intervient pour rendre les résultats incertains. Ces anomalies sont confirmées par les résultats des dosages du cuivre par l'acide à 100 gr./l.

On observe dans les essais effectués par THOMPSON et exposés, dans sa thèse (Univ. d'Arizona — déjà citée), une anomalie semblable pour les températures de 1.040° et 1.130°C. En effet, les pourcentages de ferrite obtenus sont respectivement égaux à :

(a) Nous revenons sur cette question à la page 103 pour le mélange $2 \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et nous confirmons cette conclusion.

Constatation semblable que celle faite par GUILLISEN et VAN RYSSELBERGHE ⁽³¹⁾ pour le ferrite de zinc. Ces auteurs vont jusqu'à supposer que la réaction atteindrait un équilibre après 3 heures de chauffage.

Tableau n° 10

RÉACTION ÉQUIMOLÉCULAIRE : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{CuO}$

Température °C	Durée de la calcination	Cu sol. NaCN %	Cu sol. acide à 100 g / l. %	Cu ins. NaCN %	Cu total %	Cu Sol = Solon		Ferrite formé pureté %
						Cu total		
						NaCN	acide	
600°	4 h.	26,00		0	26,00	100 %	100 %	
	17 h. 30	25,95	25,95	0	25,95	100	100	
650°	4 h.	26,02	26,02	0	26,02	100	100	
	7 h. 15	25,975	25,975	0	25,975	100	100	
700°	1 h.	25,97	25,97	néant	25,97	100	100	
	2 h.	25,925	25,925	»	25,925	100	100	
	3 h.	25,97	25,97	»	25,97	100	100	
	4 h.	25,95	25,95	»	25,95	100	100	
750°	1 h.	25,74	—	0,26	26,00	99,0	—	1,44
	2 h.	25,58	—	0,37	25,95	98,6	—	2,05
	3 h.	24,54	—	1,43	25,97	94,5	—	7,76
	4 h.	23,45	23,66	2,55	26,00	90,2	91,0	13,7
800°	1 h.	24,45	24,40	1,56	26,01	94,0	93,7	8,46
	2 h.	23,01	23,50	2,99	26,00	88,5	90,5	15,8
	3 h.	20,76	p. dosé	5,19	25,95	80,0	—	29,9
	4 h.	19,66	20,40	6,35	26,01	75,5	78,4	31,7
850°	1 h.	18,28	18,90	7,69	25,97	70,4	72,75	37,5
	2 h.	15,99	16,10	10,01	26,00	61,5	61,90	53,3
	3 h.	13,68	14,85	12,33	26,01	52,5	59,4	56,2
	4 h.	13,04	14,85	12,99	26,03	50,1	57,0	58,4
900°	1 h.	12,87	14,95	13,13	26,00	49,5	57,5	59,0
	2 h.	12,71	14,95	13,19	25,90	49,1	57,6	59,0
	3 h.	12,04	13,80	13,86	25,90	46,5	55,5	61,3
	4 h.	11,30	13,35	14,70	26,00	43,5	51,3	64,6
950°	1 h.	10,95	13,18	14,40	25,35	43,1	52,0	62,7
	1 h. 30	9,10	11,30	16,25	25,35	35,9	44,7	68,6
	2 h.	9,10	11,20	16,20	25,30	35,9	44,7	68,6
	3 h.	8,85	11,05	16,45	25,30	35,0	43,5	69,8
	4 h.	8,85	8,90	16,50	25,35	35,0	35,0	69,8
1000°	1 h.	7,40	7,30	18,55	25,95	28,50	28,2	77,3
	2 h.	11,60	13,10	14,30	25,90	44,8	50,5	63,4
	4 h.	6,32	8,10	18,93	25,25	25,0	32,1	77,6
1100°	1 h.	2,65	4,25	22,70	25,35	10,7	16,8	88,2
	2 h.	3,30	5,65	22,10	25,40	13,0	22,3	86,6
	4 h.	4,71	6,50	20,34	25,05	18,8	25,8	81,3

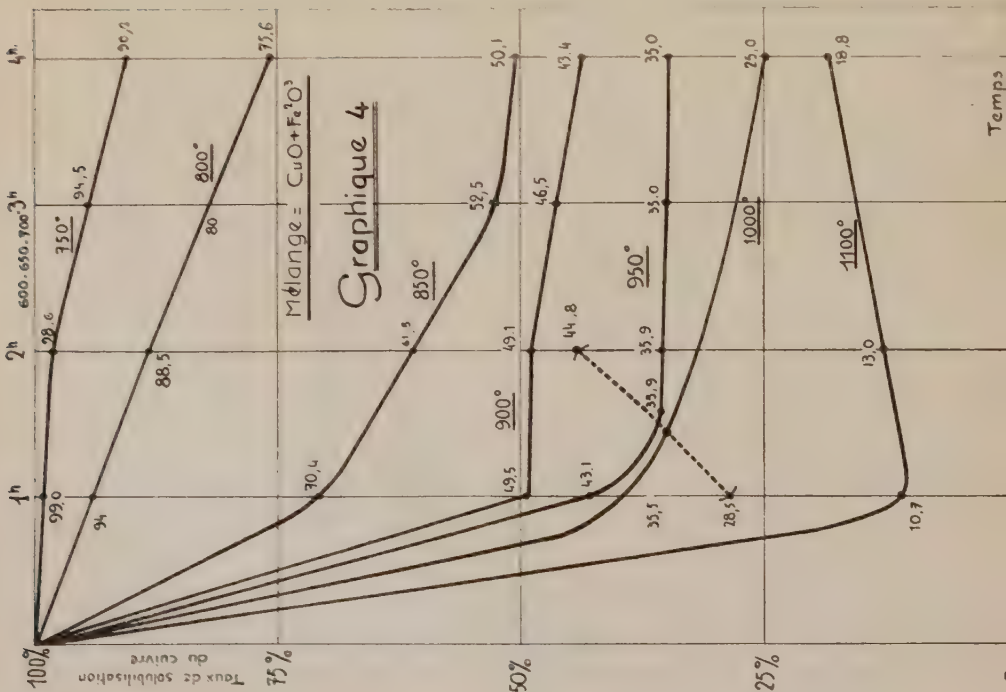
97 % après $\frac{1}{2}$ heure de calcination à 1.040° C.
 et 92,1 % après 8 ou 11 jours à la même température,
 à 81,2 % après 1 heure à 1.130° C.
 et 77,8 % après 8 heures de calcination à la même température.

Il semblerait que la durée du chauffage limite la formation du ferrite, mais THOMSON pense plutôt que la perte du cuivre par volatilisation aux hautes températures (1.000°) pour de longues durées est responsable de cette rétrogradation.

Les quantités de ferrite portées dans la colonne 9 (« ferrite formé »), sont calculées sur la base du cuivre insoluble trouvé par analyse et rapporté à 100 de matière épuisée par la solution de cyanure, compte tenu de la perte de poids qui résulte de l'extraction de CuO libre. Autrement dit, on applique les formules suivantes :

$$(I) \quad \frac{\text{Cu insoluble}}{100 - \left(\frac{\text{Cu soluble}}{0,7989} \right)} = A \text{ (cuivre sur matière purifiée par cyanure)}$$

$$(II) \quad \frac{A \times 100}{26,57} = \text{ferrite formé \%}$$



CHAPITRE II

Autres mélanges $2\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$

Un essai effectué sur une préparation faite en tenant compte de la proportion suivante : $2\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ayant donné un encouragement pour l'obtention d'un ferrite presque pur, on a essayé de chauffer ce mélange pour déterminer l'influence du temps et de la température sur la ferritisation de CuO.

L'essai dont il est question a été fait en deux temps se décomposant en une première calcination à 900° pendant 4 heures, toujours dans un courant d'air de 50 l./h., suivie d'un séjour de 4 heures à 1.000° .

Le premier produit a donné à l'analyse :

Echantillon n° 10 :

Cu soluble (NaCN)	= 29,40 %
Cu insoluble	= 10,20 %
Cu total	= 39,60 %
Perte de poids	= 0,41 %

et le mélange initial renfermait :

$$\text{Rapport } \frac{\text{Fe actif}}{\text{Cu}} = 0,895 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu sol. NaCN} = 40,30 \% \\ \text{Cu insol.} = 0 \end{array} \right.$$

L'échantillon obtenu après calcination à 900° contient donc : 36,80 % CuO et 10,20 % de cuivre transformé en ferrite. Après épuisement, on calcule que la perte de poids sera de 36,8 % et la teneur en cuivre du ferrite égale à $\frac{10,20}{0,632} = 16,1$ % (ferrite pur = 26,57 %).

L'essai ne donne pas par conséquent, du premier coup, le corps cherché.

Après la deuxième calcination à 1.000° , on obtient l'échantillon 11 renfermant :

Echantillon n° 11 :

Cu soluble	= 20,55 %	} ou CuO libre = 25,7 % Fe ₂ O ₃ libre = 1,89 %
Cu insoluble	= 19,30 %	
Cu total	= 39,85 %	
Fe total	= 36,07 % (par calcul = 35,34 %)	

Après épuisement par la solution du cyanure, on calcule que :

$$\begin{aligned} \text{Cu insoluble sera : } & \frac{19,30}{0,743} = 25,97 \% \\ \text{et Fe sera } & \frac{36,07}{0,743} = 48,5 \% \end{aligned}$$

Il y a ici un excès de Fe par rapport au cuivre qui est = 48,5 —
(25,97 × 1,75) = 3 % (par analyse) ou $\frac{1,89}{0,743} = 2,5$ (par calcul.

Cette préparation se rapproche du but poursuivi.

On a alors procédé à la série complète d'investigation en fonction du temps et de la température.

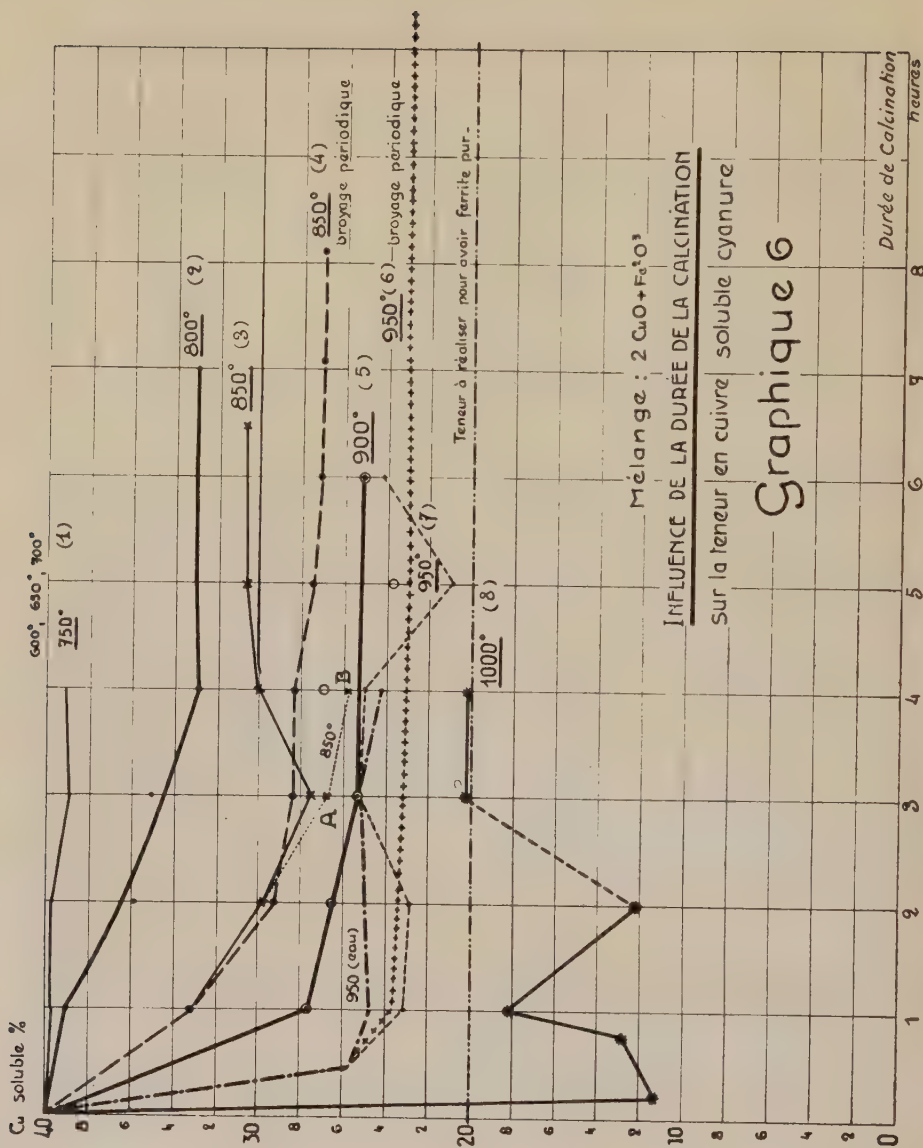
Les analyses sont portées sur le tableau n° 11 et sont figurées sur les graphiques : 5 (solubilité dans les solutions de cyanure-temps). 6 (cuivre soluble % de matière-temps) et 7 (ferrite formé-temps).

On ne constate aucune ferritisation aux températures égale ou inférieure à 700° C.. Les réactions sont régulières jusqu'à 800°; l'insolubilisation du cuivre est directement liée à la température et à la durée de la calcination. Au-delà et à partir de 850° C., les irrégularités, qui donnent aux graphiques une représentation quasi-sinu-soïdale, sont tellement accentuées qu'elles laissent supposer qu'une prolongation de la calcination serait favorable à la décomposition du ferrite. C'est ce qu'on observe nettement pour l'isotherme 850°. Au point que l'on a tenu à vérifier immédiatement l'hypothèse d'une réversibilité de la réaction de ferritisation cependant peu plausible d'après des constatations faites par d'autres auteurs (américains notamment).

Pour cela, on a porté l'échantillon F.4 n° 19, précédemment obtenu après 2 heures de calcination à 850° C., de nouveau à 850° C. pendant 1 heure, puis encore pendant 1 heure entre lesquelles le contenu de la nacelle a été mélangé à la spatule et une quote part analysée.

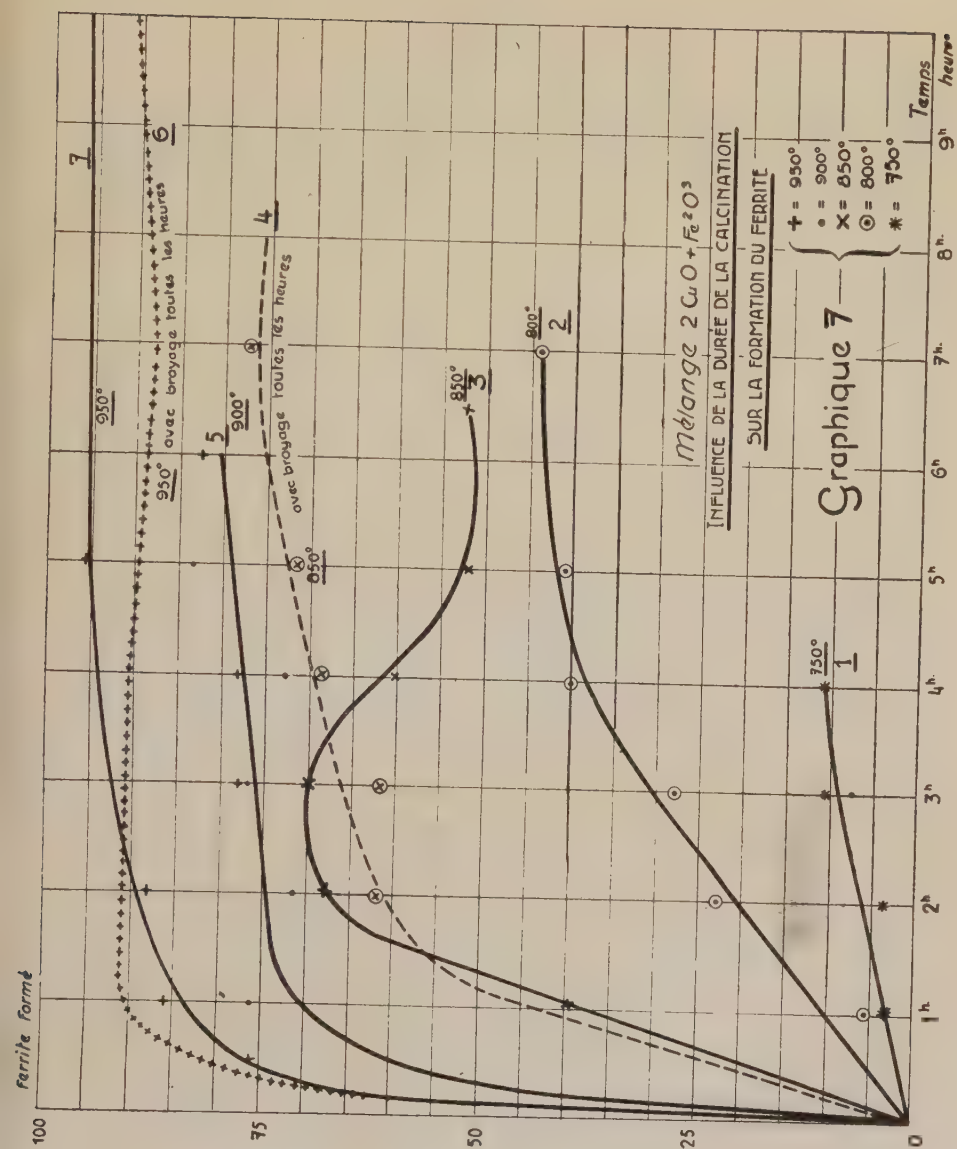
On a obtenu :

Echant. F4 n° 19 après 2 heures de première calcination	Même échant. après 1 h. suppl. de calcination (soit 3 h.)	Essai de 3 heures sans interruption (voir F4 n° 20)
Cu sol. = 29,20 %	26,75 %	27,75 %
Cu ins. = 11,45 %	13,20 %	12,20 %
Cu total = 40,65 %	39,95 %	39,95 %



Les coordonnées représentatives sont portées sur le graphique n° 6 aux points A et B.

Il résulte de cette recherche que contrairement aux suppositions qui auraient pu être faites, la ferritisation suit son cours à condition d'homogénéiser la masse par un brassage qui renouvelle les surfaces de contact. On peut croire, par la position des points A et B et l'allure descendante que prend la courbe rectifiée de 850°,



que par brassages répétés régulièrement, il serait possible d'accélérer la ferritisation. (Voir graphique n° 6).

C'est ce qui a été fait dans un essai suivant à 850° avec brassage toutes les heures. Le brassage consistait à retourner la nacelle après refroidissement, broyer à la spatule le mélange et à remplir de nouveau la nacelle avec le produit. Les résultats sont les suivants:

Tableau n° 11

MÉLANGE : 2 CuO + Fe²O³

N° de l'essai	Température	Durée de calcination	Chang ^t de poids %	Cu sol. cyan. %	Insol. %	Total %	Taux de Sol ^{on} %	Ferrite formé rapporté à 26,57
F4-1	600°	33 h. $\frac{1}{2}$	+ 0,10	40,00	—	40,00		
2	650°	1 h.	— 0,06	40,00	—	40,00		
3		4 h.	0	39,80	—	39,80		
4	700°	1 h.	— 0,05	39,95	0	39,95		
5		2 h.	— 0,08	39,95	0	39,95		
6		3 h.	— 0,10	39,80	0	39,80		
7		4 h.	— 0,12	40,00	0	40,00		
8	750°	1 h. 15	— 0,23	39,85	0,45	40,30	98,8	3,4
9		2 h.	— 0,40	39,85	0,45	40,30	98,8	3,4
10		3 h.	— 0,30	39,00	1,40	40,40	96,4	10,3
11		4 h.	— 0,16	39,00	1,40	40,40	96,4	10,3
12	800°	1 h.	— 0,21	39,15	0,75	39,90	98,1	5,5
13		2 h.	— 0,35	35,95	3,95	39,9	90,0	23,0
14		3 h.	— 0,50	35,05	4,90	39,95	87,8	32,8
15		4 h.	— 0,35	33,60	6,35	39,95	84,3	40,2
16		5 h.	— 0,34	33,45	6,45	39,90	84,3	41,5
17		7 h.	— 0,40	33,10	6,85	39,95	83,0	44,1
18	850°	1 h.	— 0,30	33,00	6,20	39,20	84,2	39,8
19		2 h.	— 0,33	29,20	11,45	40,65	71,8	68,0
20		3 h.	— 0,35	27,75	12,20	39,95	69,4	70,0
21		4 h.	— 0,45	29,95	10,10	40,05	74,7	60,5
22		5 h.	— 0,42	30,65	8,55	39,20	78,2	51,8
23		6 h. 30	— 0,27	30,45	8,75	39,20	78,1	51,8
24	900°	1 h.	— 0,85	29,65	12,50	40,15	68,9	72,2
24 bis		1 h. }	— 0,80	26,50	13,60	40,10	66,2	76,3
25		2 h. }	— 0,50	26,40	13,85	40,25	65,7	71,8
25 bis			— 0,50	26,60	12,80	39,40	66,0	
26		3 h.	— 0,62	25,40	14,00	39,40	64,5	77,0
27		4 h. }	— 0,48	26,70	12,95	39,65	67,5	72,9
27 bis			— 0,46	26,80	12,85	39,65		
28		5 h.	— 0,45	23,65	15,95	39,60	59,6	85,2
29		6 h.	— 0,65	25,55	14,70	40,25	63,3	80,8
30	950°	$\frac{1}{2}$ h.	—	25,80	13,60	39,40	65,5	75,6
31		1 h.	— 0,76	23,10	16,25	39,35	58,8	85,7
32		2 h.	— 0,60	22,90	16,45	39,35	58,2	87,9
33		3 h. }	— 0,54	25,15	14,25	39,40	63,6	78,0
33 bis			— 0,50	25,15	14,25	39,40		
34		4 h.	— 0,70	25,10	14,3	39,4	63,6	78
35		5 h.	— 0,80	21,05	18,75	8'68	52,9	95,4
36		6 h.	— 0,54	24,35	15,35	39,7	61,2	82,8

Tableau n° 12

FERRITISATION A 850° AVEC BRASSAGE TOUTES LES HEURES

Durée	Cu sol. NaCN %	Cu insol. %	Cu total %	Selon du cuivre %	Calcul du ferrite formé %
1 h.	30,50	8,5	39,0	78,3	(rapporté à 26,57) 51,5
2 h.	29,45	10,8	40,25	73,0	64,3
3 h.	28,35	11,05	39,40	72,0	64,3
4 h.	28,25	11,85	40,10	70,5	68,4
5 h.	27,65	12,55	40,20	68,7	72,4
7 h. 10	27,10	13,50	40,6	66,9	76,8
8 h. 10	27,15	13,10	40,25	67,5	74,6

La comparaison de ces chiffres avec ceux obtenus par calcination sans interruption ni brassage, enlève toute illusion sur la facile destruction du ferrite par simple chauffage. Elle montre aussi que des opérations conduites avec le même souci de similitude ne donnent pas toujours le même résultat parce que la réaction entre poudres n'est pas très régulière (cas envisagé à la page 89).

Cela apparaît nettement pour les points A et B situés très au-dessous de la courbe 4. Celle-ci, très régulière, moyenne les irrégularités de la courbe 3 représentative des expériences sans brassage.

On a fait alors la même contre-épreuve pour l'isotherme de 950° qui accuse aussi une irrégularité marquée. En outre, la chute de la ligne brisée pour l'expérience de 5 heures, paraissant indiquer une ferritisation très accentuée, on cherche ainsi les conditions d'amélioration de l'attaque.

Les résultats ne confirment pas ce point de vue ainsi que l'indiquent les chiffres suivants portés sur les graphiques sous le numéro 6.

La double inflexion de la ligne 7 s'annule pour donner une courbe régulière ayant une allure asymptotique.

Il n'est pas possible d'obtenir du ferrite pur à 950° C. en s'aidant du brassage.

Comme dans tous les autres cas examinés, la réaction n'est vive que pendant la première heure de chauffage et d'autant plus que la température est élevée.

A la température de 1.000° C., irrégularités encore plus accentuées. Le maximum de réaction se produit après 10 minutes de chauffage. La fusion partielle des deux oxydes, principalement celui

Tableau n° 13

FERRITISATION A 950° C. AVEC BRASSAGES PÉRIODIQUES

Durée	Cu sol. %	Cu insol. %	Cu total %	Sol ^{on} %	Ferrite calculé %
1 h.	23,55	17,15	40,70	57,6	91,4
2 h.	23,40	17,20	40,60	57,6	91,4
3 h.	23,25	17,40	40,65	57,2	92,2
4 h.	23,25	17,25	40,50	57,4	91,4
5 h.	23,05	16,90	39,95	57,6	89,2
7 h.	23,20	16,80	40,00	58,0	89,1
11 h.	21,95	17,55	39,50	55,6	91,0
13 h.	22,00	17,45	39,45	55,6	90,5

de cuivre, prive le mélange en réaction d'une fraction de CuO qui pénètre dans la nacelle en la colorant en noir. L'adhérence du mélange est telle qu'il faut briser la nacelle et pilonner au mortier d'albich en séparant le mieux possible les fragments étrangers d'où certaines variations dans les teneurs en cuivre total qui modifient les résultats obtenus ; les taux de solubilisation sont, cependant, toujours comparables aux autres.

On a essayé d'employer l'immersion dans l'eau, dès le défournement, avec l'espoir d'obtenir une séparation quantitative du mélange fondu et de la nacelle.

Les auteurs américains opèrent ainsi, mais c'est surtout dans un but d'étude cristallographique. Ils n'avouent pas, dans leurs mémoires, leurs déboires car la question du matériau à utiliser n'est pas toujours traitée en détail et elle a son importance. Notre enquête personnelle auprès des savants étrangers confirme notre point de vue. Quelques-uns, recommandant la « sillimanite », reconnaissent que cette matière, beaucoup plus résistante que la porcelaine ordinaire est sérieusement attaquée par les oxydes en fusion. C'est, en fait, une porcelaine très fine préparée exclusivement aux Etats-Unis par la « Central Scientific Co ».

D'autres emploient l'alumine fondue, manufacturée en Angleterre. Matériel plus résistant que l'alumine de la « Norton Co » mais très fragile au refroidissement brusque dans l'eau et de plus, si coûteux que même les Américains hésitent à s'en servir.

Le matériel que nous avons utilisé : alumine pure de la Sté

Quartz et Silice, ou alundum des Etats-Unis, n'a pas toujours donné, dans cette étude, entière satisfaction par suite de l'extrême fragilité qu'acquiert la nacelle après sa trempe dans l'eau.

A 1.000° C. donc, sérieuses anomalies, plus accentuées que dans le mélange précédemment étudié : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$.

Les résultats des essais durant 3 et 4 heures se rapportent à des essais faits en deux temps : calcination à 900° C. pendant 4 heures, broyage et prélèvement pour dosage, enfournement à 1.000° C. pendant 3 ou 4 heures sans interruption. Le produit ainsi obtenu n'était pas fondu comme dans les calcinations faites directement sur les mélanges initiaux mais seulement très fritté. Vraisemblablement, CuO tend à prendre la forme liquide dès l'enfournement, lorsqu'il est à l'état libre et en forte quantité dans le mélange initial, donnant à l'ensemble l'aspect de métal fondu. Cela ne se produit pas quand on enfourne un mélange de ferrite, préalablement calciné à 900° C. et de CuO devenu moins actif soit par enrobement par du ferrite, soit par effet de surchauffe. Nous avons eu l'occasion de discuter ce cas précédemment, nous l'avons vérifié sur ce mélange comme indiqué à la page 92.

Une expérience directe a été faite sur un oxyde de cuivre maintenu pendant 12 heures à 950° C.. La préparation faite avec cet oxyde, portée 1 heure à 950° C. a donné les chiffres suivants :

Cu sol. KCN = 28,40 %		Cu sol. acide à 5 gr./l. = 28,35 %
Cu insol. KCN = 10,95 %		Cu insoluble acide = 11,00 %
Cu total = 39,35 %		Cu total = 39,35 %

qui, comparés à ceux de l'échantillon n° 31.F4 renfermant 23,10 % de cuivre soluble KCN, confirment bien notre opinion.

Pour avoir un ferrite pur, il faut que la teneur en cuivre soluble dans les solutions de cyanure : x soit telle que :

$$\frac{(39,95 - x) 100}{100 - \frac{x}{0,7989}} = 26,57$$

39,95 est la teneur en cuivre total du mélange étudié et 26,57 la richesse en cuivre du ferrite pur.

On calcule que pour $x = 20$ % l'équation est satisfaite. La droite d'ordonnée : 20, portée sur le graphique n° 6 est la ligne de complète ferritisation en fonction de la teneur en cuivre soluble, ou encore celle correspondant à 50 % sur le graphique n° 5.

La comparaison des chiffres des tableaux 10 et 11 (pp. 93 et 99), confirme que la réaction entre oxydes s'amorce près de 750° et que la ferritisation est prépondérante lorsque CuO est en excès.

C'est précisément pour la double raison d'une grande vitesse de réaction pendant la première heure, surtout aux températures élevées (> 850° C.) et d'une notable passivité, occasionnée par prolongation de la surchauffe, qu'il y a nécessité à mettre en œuvre un excès de CuO. Cet excès pourra être ensuite éliminé afin d'obtenir un ferrite se rapprochant de la plus grande pureté.

Pour l'obtenir, deux moyens sont en présence :

a) Calcination à 900° pendant 4 heures du mélange : 2 CuO + Fe₂O₃, tamisage et nouvelle calcination à 1000° pendant 4 heures. On obtient après épuisement par la solution de cyanure un ferrite pur à 100 %.

b) Calcination du même mélange à 950° C. pendant une heure suivie de broyage et tamisage au n° 100. Nouvelle calcination d'une heure à 950° C.

On obtient ainsi un produit renfermant :

Cu sol. KCN =	24,75 %	CuO =	30,9 %
Cu insoluble =	15,15 %		
Total	= 39,90 %		

On calcule qu'après extraction de CuO, la teneur en cuivre du ferrite sera de :

$$\frac{15,15}{0,691} = 21,91 \% \quad \text{Pureté} = \frac{21,91}{26,57} = 82,4 \%$$

Ce ferrite a servi aux essais de décomposition par le bisulfate, les sulfates ferreux et ferrique, la chaux et l'acide sulfurique dont il sera question plus loin. C'est le ferrite : F4. n° 3.

Une autre préparation de 300 gr. faite plus tard pour examiner l'action d'autres réactifs, a donné :

$$\text{Mélange initial} = \begin{cases} \text{Sol. KCN} = 39,70 \% \\ \text{Insoluble} = 0 \end{cases}$$

Après les deux calcinations successives, on a :

Cu sol. KCN =	25,00 %	CuO =	31,29 %
Insoluble	= 14,63 %		
Total	= 39,63 %		

soit par calcul pour le ferrite purifié :

$$\text{Cu insol.} = \frac{14,63}{0,6871} = 21,3, \text{ pureté} = 80,0 \%$$

C'est le ferrite : F^4 n° 4

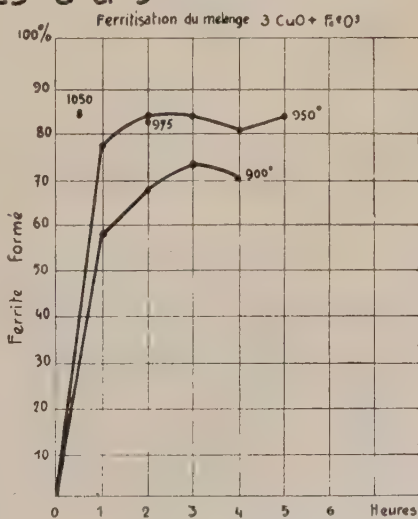
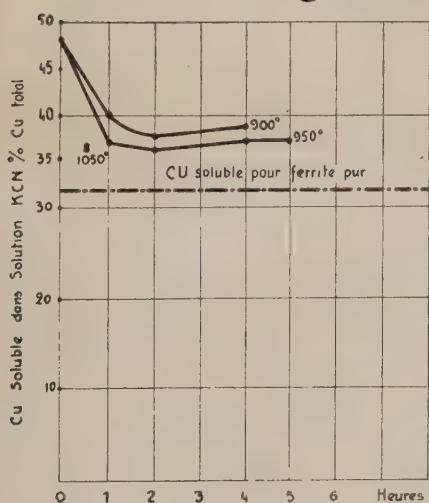
Ces 2 préparations contiennent un excès de $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 18$ à 20 %.

Il est curieux de rapprocher ces résultats de ceux obtenus par OLDRIGHT (Technical Paper n° 6) et HANLEY (cité par Swartz) au cours de leur préparation de ferrite de zinc.

Ils aboutissent aisément à 100 % de pureté en calcinant pendant 4 heures à 900°C. , 1 mol. Fe^2O^3 + 1 mol. ZnO broyés au n° 150, mélange d'oxydes purs provenant du grillage de sphalérite et de pyrite pures (OLDRIGHT) et tamisage après 2 heures de calcination, ou 24 heures à 900°C. (HANLEY).

Le ferrite de zinc aurait donc tendance à se produire plus facilement que le ferrite de cuivre, contrairement à l'opinion de COOLBAUGH (SWARTZ et KRAUSKOPF, discussion, p. 491, T.A.I.M.E., 1928).

Graphiques 8 et 9



CHAPITRE III

Mélange : 3 CuO + Fe²O³

Signalons une tentative faite avec le mélange : 3 CuO + Fe²O³ renfermant théoriquement :

$$\begin{array}{ll} \text{Cu} = 47,86 \% & \text{ou } 60 \% \text{ CuO} \\ \text{Fe} = 28,04 \% & 40 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \end{array}$$

et analytiquement :

$$\begin{array}{l} \text{Cu} = 48,00 \% \text{ (sol. KCN)} \\ \text{Fe total} = 28,00 \% \end{array}$$

Pour avoir un ferrite pur, il faut que la teneur en Cu soluble dans KCN, x, soit telle que :

$$\frac{(48,00 - x) 100}{100 - \frac{x}{0,7989}} = 26,57$$

équation satisfaite pour x = 32,1 %.

Tableau n° 14
MÉLANGE 3 CuO + Fe²O³

Température °C	Durée (h.)	Cu sol. KCN %	Cu insol. %	Cu total %	Perte de poids %	Ferrite formé (par calcul)	Echantillon	
							N°	Sol ^{on}
900°	1	40,5	7,7	48,20	0,18	%	37	84,0
	2	37,9	10,35	48,25	0,20	58,8	38	78,5
	3	38,0	10,15	48,15	0,22	68,0	39	78,8
	4	38,0	9,7	48,20	0,22	73,1	40	79,9
950°	1	37,5	11,10	48,60	0,34	70,6	41	77,1
	2	36,5	11,85	48,10	0,38	82,2	42	75,9
	2 bis	36,4	11,85	48,25	0,35		43	75,5
	4	36,6	11,55	48,15	0,45	80,5	44	75,9
	5	36,35	11,9	48,25	0,45	82,5	45	75,4
975°	2	36,6	11,95	48,55	0,47	83,0	46	75,4
1050°	15 m.	36,35	11,9	48,25	0,45	82,5	47	75,4

Cette préparation a été portée aux températures de 900°, 950° et 975° C., pendant des durées variables.

On a surtout examiné les 2 températures de 900 et 950° et fait des essais isolés à 1.050° et 975° C., avec l'espoir de trouver une teneur en Cu soluble KCN voisine de 32,1, qui aurait encouragé à poursuivre pour des durées différentes.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 14 (p. 106) et sur les graphiques n°s 8 et 9 (p. 105).

Les mêmes constatations que pour les précédents mélanges sont à faire, c'est-à-dire : irrégularités par insuffisance d'intimité et par surchauffe, allure asymptotique, grande vitesse de réaction pendant la première heure.

On n'obtient pas 100 % de ferritisation, le maximum étant, pour 950° ou 1.050°, égal seulement à 84,5 % et 83 % à 975° C.

On a fait un essai de purification de la préparation calcinée à 950° C. pendant 5 heures qui avait donné, à l'analyse, les résultats suivants du tableau n° 14, en vue de l'obtention de ferrite pur :

Echantillon n° 45 :

Cu sol. KCN = 36,35 %
Cu insoluble = 11,90 %

d'où l'on calcule CuO libre = 45,5 %, perte de poids par extraction au cyanure = 45,50 % et enfin Cu du ferrite pur = $\frac{11,9}{0,545} = 21,9$ %.

La pureté de cette préparation ressort à 82,3 %. L'excès de Fe²O³ est par conséquent de 17,7 %.

Effectivement après purification de 4 grammes de l'échantillon n° 45, on a constaté une diminution de poids égale à 45,6 % représentant CuO % soit Cu = 36,43 %.

La teneur en cuivre total du ferrite purifié est de 21,5 % au lieu de 21,9 calculé d'après l'analyse du n° 45.

La ferritisation s'élève alors seulement à 80,9 %. Comme le dosage porte sur 1 gr. de ferrite, un écart de 4 milligrammes sur la pesée du cuivre insoluble se traduit par une différence de 1,5 % sur le taux de ferritisation.

Dans ce cas, l'excès de Fe²O³ se chiffre à 19,1 %.

En résumé, ces essais confirment notre point de vue sur la

difficulté d'obtenir 100 % ferritisation à partir des oxydes de cuivre et de fer — provenant aux-mêmes des sulfates — à cause :

— de l'insuffisance de contact entre poudres (déjà constatée par HULTGREN, OLDRIGHT et NICONOFF, HAMILTON, pour le ferrite de zinc) ;

— de la passivité qui caractérise Fe^2O^3 calciné.

L'élévation de la température et la prolongation de la calcination diminuent nettement l'agressivité de cet oxyde. HULTGREN, CARL FLOE le reconnaissent également avec TILLEY, MILLAR et RALSTON. CuO ne reste pas insensible à ces deux facteurs. Nous l'avons démontré et discuté précédemment (pp. 92 et 103).

De sorte que le danger de ferritisation dans un four à pyrite, par exemple, semble bien être limité.

C'est par fusion des deux oxydes que la formation sera la plus complète ; cette fusion peut être locale, sur un étage où le rabblage et l'admission d'air frais, conjointement à la grande chaleur d'oxydation du sousoxyde de fer, seront activés.

Un autre facteur susceptible de provoquer la fusion, compte tenu des indications précédentes, est la surcharge du four. Toute surcharge est nuisible, comme on le sait, à un grillage correct et à une bonne sulfatation. La désulfuration, inachevée aux étages supérieurs, se poursuit aux sôles inférieures où se fait généralement l'entrée de l'air frais. L'élévation de la température est alors inévitable. Elle peut provoquer la fusion qui cause l'insolubilisation de CuO dans l'acide faible du lessivage et favoriser la réaction de ferritisation si le minerai ne renferme pas certaines impuretés jouant un rôle de préventif à la formation de ferrite.

CINQUIÈME PARTIE

Décomposition du ferrite de cuivre formé à 950° C

CHAPITRE I

Par malaxage avec l'acide sulfurique et torréfaction

Le procédé de récupération de certains métaux insolubles aux acides de lixiviation par malaxage à l'acide sulfurique est d'une application industrielle aux Etats-Unis.

Depuis une dizaine d'années, en effet, l'hydrométallurgie du zinc telle qu'elle est pratiquée à l'usine d'Anaconda, de « l'Anaconda Copper Mining Co » récupère le zinc, sous toute forme insoluble à laquelle il se trouve et notamment à l'état de ferrite ou spinelle (alumine), selon ce procédé qui a ainsi la sanction de la pratique.

Les auteurs STROM et OLDRIGHT (déjà cités) en font état dans leurs études.

Mais, bien avant, en 1907, se situe une communication d'HARTMANN et BENKER parue dans « Chemiker Zeitung » (16 nov. 1907) sur la sulfatation du cuivre contenu dans les résidus de pyrite grillée, riches en ce métal. Il y est notamment question d'un taux de sulfatation de 95 % dans les fours et, entr'autres procédés pour l'extraction du cuivre insoluble, ils préconisent le malaxage avec 3 à 5 % d'acide des chambres, étendu de son volume d'eau.

Après 12 heures, la masse est suffisamment sèche pour être enfournée et chauffée au rouge sombre pendant 3 heures suivies d'une calcination de 2 heures à température plus élevée pour insolubiliser le fer et donner finalement, par lessivage, une liqueur très pure de sulfate de cuivre.

En 1911, dans le texte de son brevet, GABRIELLI (⁷²) fait occasionnellement état de ce procédé de malaxage et de réaction entre

(Brevet n° 422.928).

400° et 500° C. et il propose le sien dont nous aurons à nous occuper dans un autre chapitre.

— C'est à la même époque (1913) que des essais semi-industriels sont tentés, sur des résidus à 2 % de cuivre total, à l'usine de la Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, à Marennes.

Les résidus normalement grillés mais insuffisamment sulfatisés (50 %) étaient malaxés avec 5 % d'acide à 50° Bé, étendu à 5° Bé pour avoir une pâte pas trop fluide. Ils étaient ensuite chauffés à 500° C. dans un petit foyer à circulation d'air. Après 9 heures de chauffage, le taux de sulfatation atteignait 94,5 %.

Ces essais n'eurent pas de continuation pour des raisons d'un autre ordre.

— La question est reprise par le professeur CARL FREDERICK FLOE, de l'Université de Notre-Dame (Indiana). En 1936, travaillant sur des concentrés à 29-35 % de cuivre total, il accuse le ferrite d'être responsable de la perte de 10 % qui se produit au cours du lessivage par un acide sulfurique à 100 gr. SO_4H^2 par litre (soit 8° Bé). Ce serait alors la condamnation du procédé par lixiviation puisque le rendement des fonderies est bien supérieur à 90 %.

Il est possible que cet auteur n'ait pas eu connaissance de la communication parue dans « Chemiker Zeitung » de novembre 1907. En tout cas, il ne l'indique pas dans ses références bibliographiques.

Son mode opératoire varie peu des autres.

Le malaxage est fait avec une petite quantité d'acide sulfurique variant selon la teneur du résidu de concentré et, de 15 à 35 % supérieure à la quantité calculée pour sulfatiser le cuivre.

L'acide est mis sous forme d'acide 50° Bé additionné d'une quantité d'eau suffisante pour former une pâte qui est chauffée pendant une ou deux heures à 150° pour chasser le liquide. Après concassage du résidu sec, la température est portée à 260° C. et maintenue pendant 2 heures pour finir à 625° C. sans dépasser.

Les sels de fer solubilisés au début sont ainsi décomposés. L'extraction du cuivre est ensuite faite par l'eau chaude (90° C.) contenant 1 % d'acide sulfurique.

Le rendement atteint ainsi est de 99 %.

CARL F. FLOE conclut également que le ferrite de cuivre qui pourrait se former au cours de ce chauffage à 625° C., sera aisément solubilisable à une température de réaction supérieure. Faudrait-il admettre que Fe_2O_3 réagisse sur SO_4Cu , non décomposé, à la température de 625° C., pour former du ferrite ?

Une étude complémentaire sur ce point est faite à la fin de l'exposé sur les ferrites (6^{me} partie, page 181).

En bref, on retrouve chez tous les hydrométallurgistes le même souci d'obtention d'une liqueur de sulfate de cuivre exempte le plus possible de fer, que le procédé de récupération soit l'électrochimie ou la précipitation sur la ferraille.

La limite pour le premier procédé est 7 gr./litre. Quant à l'autre, on sait qu'une notable quantité de fer fait augmenter la consommation de ferraille pendant la cémentation et donne un ciment imprégné de sulfate ferreux qui aura tendance à s'hydrolyser au cours des lavages aqueux venant ainsi charger le cuivre d'un métal indésirable.

Essais de décomposition = 2 gr. de ferrite F^4 . n° 3 renfermant 21,91 % de cuivre (pureté 82,4 %) préparé à 950°, comme expliqué à la page 104 (Réaction entre oxydes), sont traités par 0^{cc} 7 d'acide à 50° B^e ($d = 1.530$, SO^4H^2 % = 62,5).

La quantité théorique pour sulfatiser uniquement les 0 gr. 438 de cuivre en œuvre serait de 0 gr. 675 SO^4H^2 . On ne tient pas compte du Fe^2O^3 (*).

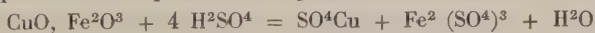
On a donc employé approximativement cette quantité (0^{cc} 7) représentant en SO^4H^2 = 35 % ferrite. Sans addition d'eau le mélange est assez pâteux pour être convenablement malaxé. Pour éviter les projections inévitables en enfournant directement aux températures d'essais, on a laissé réchauffer sur le devant du four pendant 10 minutes uniformément pour chaque expérience vers 150° C., puis on a poussé la nacelle au centre du four en contact avec la canne pyrométrique.

Le réchauffage a été fait dans un courant d'air faible, 50 l./h. à températures de 450° à 800° C. pendant des durées variables et sans broyage.

Pendant la première demi-heure les vapeurs de SO^3 sont visibles en queue du four.

On a dosé, sur les résidus de calcination, porphyrisés au tamis 100, les éléments solubles dans l'eau dans l'ordre suivant et sur la totalité de l'échantillon : SO^4H^2 des sulfates, cuivre, fer. Puis le

(*) La quantité théorique devrait répondre à la réaction :



donc 4 mol. H^2SO^4 pour 1 Cu

ou 615 SO^4H^2 % Cu

enfin 135 SO^4H^2 % ferrite à 21,9 % Cu

résidu de l'extraction aqueuse, légèrement calciné pour éliminer le papier filtre, a été mis en digestion avec l'acide sulfurique à 5 gr. SO^4H^2 par litre ($B^\circ = 0.4$) 410^{cc} pendant 4 jours. Après séparation du liquide, le résidu a été attaqué par HCl pour doser le cuivre insoluble par précipitation sulfurique, puis électrolyse.

Pour les essais jusqu'à 650° compris, il a fallu ajouter à l'eau chaude 1^{cc} d'acide chlorhydrique pour 200^{cc} d'eau afin de supprimer l'hydrolyse des sels de fer.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 15 et portés sur les graphiques 10, 11, 12, 13 et 14.

Le taux de récupération est le rapport de la somme : (cuivre soluble eau + cuivre soluble acide) au cuivre total.

On constate d'après les teneurs en SO^4H^2 soluble eau qu'il y a un sensible excès de SO^4H^2 par rapport au cuivre et au fer solubilisés et que la prolongation de la calcination aux basses températures, c'est-à-dire de 450° à 650°, ne diminue pas ces teneurs. Cela est dû à la prise en masse du résidu, dès le début du chauffage, qui protège le cœur du résidu de l'effet de la température.

Le gain qu'on espérait réaliser en prolongeant la durée du chauffage est nul. La meilleure récupération a lieu à 750° C. pour 30 minutes de calcination, ou 700° quelle que soit la durée, si l'on considère l'ensemble Cu SO^4 et CuO et à 650° C.-700° C. pour le cas du cuivre soluble eau.

Comme il fallait s'y attendre la teneur en fer soluble décroît très rapidement avec l'élévation de la température et à 750° C. cette teneur ($< 0,20\%$) est satisfaisante.

A 450°-500°, températures indiquées par de nombreux auteurs, la réaction de sulfatation n'est pas assez accentuée pour servir de base à une application industrielle.

A 800°, chute brusque des courbes de représentation ; SO^4Cu est complètement dissocié alors que, seul, la totale décomposition de ce sel n'a lieu qu'à 900° C.. Il est connu que Fe^2O^3 joue son rôle de catalyseur. C'est ce que constate également CARL F. FLOE pour la décomposition du SO^4Cu et du SO^4Zn par Fe^2O^3 .

Essai avec broyage. — L'opération du concassage au cours de la calcination, si coûteuse qu'elle puisse paraître par ses inconvénients matériels, a tout de même été essayée pour chercher les causes d'une incomplète sulfatation.

L'essai n° 25 a été défourné après 15 minutes de chauffage, et

Tableau n° 15

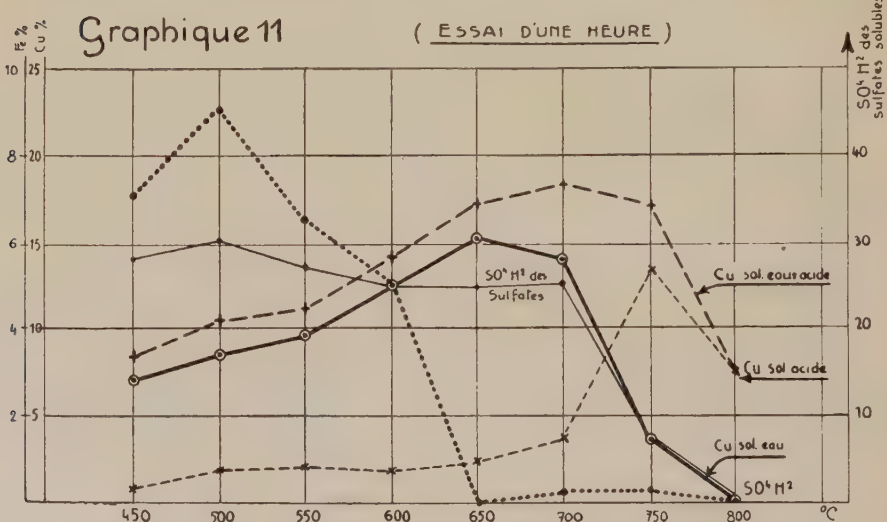
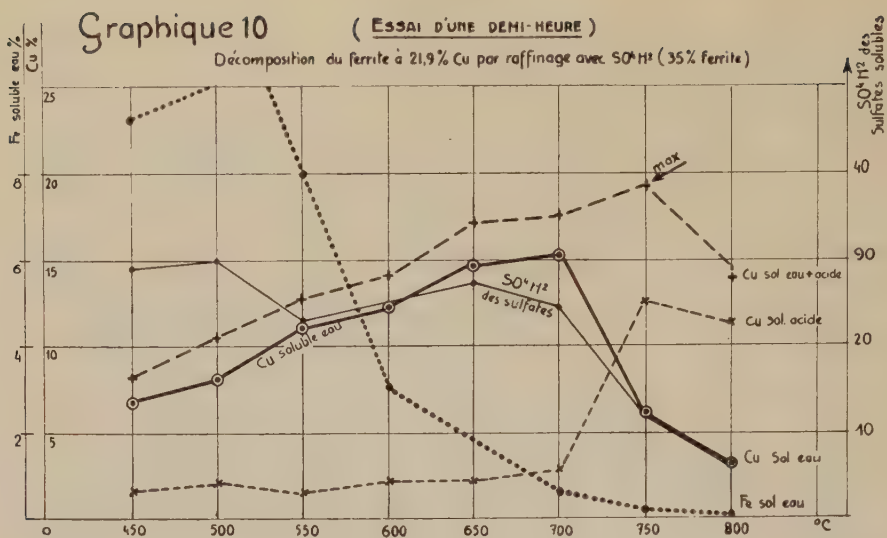
DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 21,91 % Cu PAR L'ACIDE 50°
POUR SULFATISER TOUT LE CUIVRE) DANS UN LENT COURANT D'AIR
(2 gr. de ferrite + 0^{cc} 7 acide 50°, SOIT LA QUANTITÉ CALCULÉE
(1 mol. H²SO⁴ pour 1 CuO)

Essai N°	Température	Durée	Soluble eau		Soluble acide à 5 gr./l.		Cuivre soluble eau + acide (parad.)	Cuivre insol. %	Cuivre total par ad %	SO ⁴ H ² soluble eau %	Taux de récup. (8/10) %	SO ⁴ H ² calculé en S %
			Fer %	Cuivre %	Fer %	Cuivre %						
1	450°	1/2 heure	9,10	6,825	1,50	1,50	8,325	14,60	22,925	29,23	36,4	9,53
2	500°		10,00	8,37	3,18	2,00	10,37	12,60	22,97	29,82	45,1	9,65
3	550°		11,80	11,03	2,88	1,37	12,40	10,30	22,70	22,74	54,6	7,40
4	600°		3,17	12,22	3,42	2,15	14,37	8,78	23,15	25,01	62,1	8,15
5	650°		1,98	14,87	2,58	2,13	17,00	6,03	23,03	28,27	73,7	9,25
6	700°		0,60	15,10	2,12	2,72	17,82	5,18	23,00	24,78	77,3	8,07
7	750°		0,18	6,65	2,88	12,62	19,27	3,40	22,67	11,42	84,9	3,72
8	800°		0	3,52	1,80	11,20	14,72	8,12	22,84	6,15	64,3	2,00
9	450°	1 heure	7,02	6,90	2,04	0,80	7,70	14,45	22,15	28,77	34,9	9,40
10	500°		9,30	8,43	2,93	1,85	10,28	11,90	22,18	30,26	46,3	9,85
11	550°		6,33	9,625	3,20	1,75	11,555	10,95	22,505	27,40	51,4	8,95
12	600°		5,11	12,40	2,63	1,93	14,15	8,75	22,90	25,07	61,8	8,15
13	650°		traces	15,25	3,30	2,13	17,38	5,60	22,98	25,43	72,4	8,28
14	700°		0,13	14,275	3,38	3,875	18,15	4,80	22,95	25,88	79,08	8,45
15	750°		0,12	3,62	2,75	13,67	17,29	5,71	23,00	6,93	75,3	2,26
16	800°		0	0	2,17	7,75	7,75	15,27	23,02	0,71	33,6	2,32
17	450°	2 heures	8,00	7,70	1,55	1,00	8,70	14,15	22,85	31,64	38,0	10,60
18	500°		6,26	9,05	1,88	0,55	9,60	12,95	22,55	31,50	42,5	10,30
19	550°		5,70	12,60	1,90	0,90	13,50	9,375	22,875	31,01	58,6	10,10
20	600°		4,27	13,575	2,01	1,825	15,40	7,475	22,875	25,38	67,3	8,27
21	650°		0,45	14,77	1,35	2,10	16,87	5,88	22,75	25,00	74,5	8,15
22	700°		0,15	7,45	2,34	11,03	18,48	4,20	22,68	2,10	81,5	0,68
23	750°		traces	1,95	1,32	14,25	16,20	7,80	24,00	3,70	67,4	1,21
24	800°		0	0	1,07	1,13	1,13	23,00	24,13	0,77	46,8	0,25
Col. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Les chiffres de la colonne 12 sont obtenus en effectuant l'opération :
$$\frac{\text{colonne 8}}{\text{colonne 10}}$$

broyé après refroidissement. Le séjour a été prolongé ensuite de 15 minutes et on a choisi la température optima des essais précédents : 750° qui a donné un taux de récupération voisin de 85 %.

Ce faisant, on constate d'après les analyses que la teneur en SO⁴H² des sulfates s'est fortement abaissée, en restant toutefois en excès de plus de 1 % sur la quantité requise par Cu soluble eau.



On a ainsi favorisé l'insolubilisation du fer dont le sulfate est complètement dissocié.

Par contre, on se trouve en présence d'une teneur élevée en CuO et le taux de solubilisation, calculé comme précédemment, atteint 88,3 %

Essai n° 25 avec broyage au milieu de la durée de calcination :

SO^4H^2 soluble eau = 10,4 %	Cu soluble acide 5 gr./l. = 14,42 %
Cu soluble eau = 5,9 %	Cu insoluble = 2,725 %
	Cu. sol. eau et acide = 20,32 %
Fe soluble eau = 0	Cu total = 23,045 %

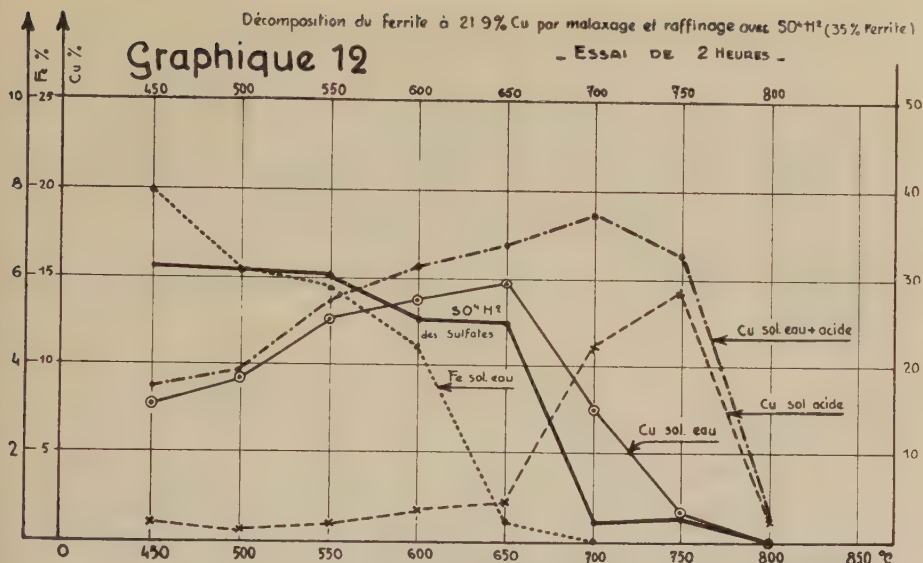
Taux de sulfatation = 88,3 %

Le broyage est donc nécessaire pour favoriser la sulfatation.

Décomposition du ferrite à 21.9% Cu par malaxage et raffinage avec 50°H^2 (35% ferrite)

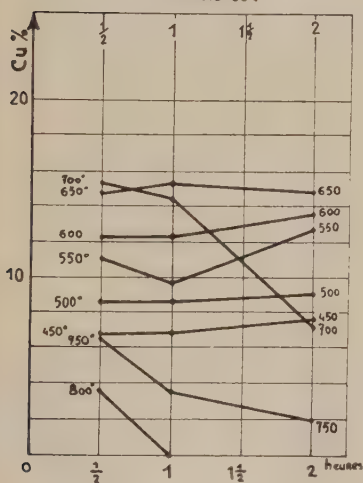
Graphique 12

— ESSAI DE 2 HEURES —



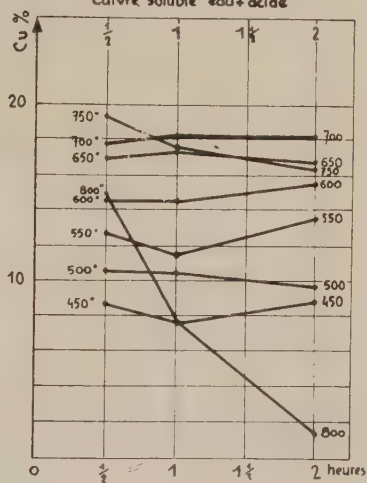
Graphique 13

Cuivre soluble eau



Graphique 14

Cuivre soluble eau + acide



Essai avec un excès d'acide. — Pour éviter des manipulations, on a cherché à augmenter le taux de mouillage en acide, en travaillant toujours à 750° C. pendant 30 minutes.

On a employé 1^{cc} d'acide à 50° Bé, au lieu de 0^{cc} 7, représentant ainsi un excès de 43 % sur la quantité précédente ou, exprimé en SO^4H^2 : 50 % de ferrite.

Le mélange est presque liquide.

Sans aucun broyage intermédiaire, on a obtenu :

Essai n° 26 :

SO^4H^2 soluble eau	= 21,3 %	Cu soluble acide 5 gr./l.	= 6,025 %
Cu soluble eau	= 12,83 %	Cu insoluble	= 3,75 %
Fe soluble eau	= 0	Cu sol. eau + acide	= 18,855 %
		Cu total (par addition)	= 22,605 %

Taux de sulfatation = 83,10 %

Comme on le voit, un excès d'acide n'améliore pas le taux de sulfatation.

Essai avec excès d'acide et broyage. — On a combiné l'emploi d'un excès d'acide avec le broyage effectué au milieu de la période de calcination.

L'essai est fait en deux temps : le premier malaxage a lieu comme pour les essais antérieurs avec 0^{cc} 7 d'acide à 50 Bé. On enfourne à 750° C.. Au bout de 15 minutes la masse est pulvérisée après refroidissement.

On procède alors à la deuxième addition d'acide qui en représente l'excès. Il a fallu verser goutte à goutte 1^{cc} 3 d'acide pour obtenir une pâte. Dès l'addition des premières gouttes, on constate la prise en masse qui oblige à broyer très soigneusement. La calcination est ensuite poursuivie pendant 15 minutes à 750° C., ce qui donne une durée effective de 30 minutes à 750° C.. La quantité d'acide ainsi employée représente :

100 de SO^4H^2 pour cent de ferrite ou
456 SO^4H^2 % Cu ou
approximativement 3 molécules SO^4H^2 pour 1 molécule de Cu

On a ainsi obtenu :

Essai n° 27 :

SO^4H^2 soluble eau	= 37,27 %	Cu sol. KCN (après extraction aqueuse)	= 0,80 %
Cu soluble eau	= 21,2 %	Cu insoluble	= 0,60 %
Fe soluble eau	= 4,6 %	Cu (du SO^4Cu et de CuO)	= 21,2 + 0,8 = 22,00 %
		Cu total (par addition)	= 22,60 %

Taux de récupération possible = 98,2 %

Au prix d'une nouvelle addition d'acide suivie d'un concassage, il serait possible d'atteindre la solubilisation totale du ferrite. L'essai n'a pas été fait parce qu'industriellement de tels procédés deviennent coûteux par leur discontinuité.

En comparant ces résultats à ceux de CARL FLOE, on constate que cet auteur obtient la solubilisation complète du cuivre et celle

de 5 % du fer, en employant un excès d'acide également énorme : 110 % de la quantité théoriquement requise avec un concassage supplémentaire après la première dessiccation à 150° C.

Nous ne sommes pas d'accord avec lui en ce qui concerne la température de réaction et la durée du raffinage.

Il n'a pas exposé des résultats d'essais à d'autres températures que celles situées entre 540° et 625° C., parce qu'il obtient près de 99 % avec l'excès d'acide indiqué et il lui est nécessaire de prolonger le séjour dans le four, alors que, sans broyage, nous réalisons le maximum (85 %) après une demi-heure de raffinage ou encore 88 %, sans excès d'acide, mais avec un unique concassage.

Des essais du même genre sont ceux indiqués par OLDRIGHT et DICE, étudiant l'action de SO^4H^2 suivi de réchauffage appliqué au ferrite de zinc.

Pour ces auteurs, la température optima serait de 650° C. pour une quantité d'acide correspondant à 3 mol. de SO^4H^2 pour une mol. de ferrite de zinc, soit 445 SO^4H^2 pour cent de zinc. Mais avec une quantité d'acide correspondant à 4 mol. SO^4H^2 soit 601 SO^4H^2 % zinc, la température optima serait 700° C.. Cette proportion représente la quantité théorique d'acide pour transformer en sulfates le fer et le cuivre.

Le meilleur rendement (99,3 %) est atteint à 700° C. lorsque le séjour dans le four dure 3 heures au lieu de 8 heures.

Les auteurs précédemment nommés cherchent, par conséquent, à produire la réaction suivante :



alors que dans notre cas, on a mis en présence la quantité théorique H^2SO^4 correspondant à Cu seul, soit 1 mol. H^2SO^4 .

L'augmentation de la quantité d'acide conduit à avoir, non plus une pâte assez épaisse mais un liquide. Déjà, pour avoir voulu essayer un mouillage de 50 d'acide (exprimé en H^2SO^4) % de ferrite, on a eu (essai n° 26) un mélange liquide. On n'a pas voulu augmenter cette quantité pour toutes les températures, le but de l'étude étant surtout pour une application industrielle.

Mais à 750° C., le sulfate ferrique est activement décomposé en donnant Fe_2O_3 et le mélange $\text{SO}^2 + \text{SO}^3 + \text{O}^2$ dans lequel SO^2 et O^2 prédomineront. En outre, Cu SO^4 formé aux températures inférieures est déjà dissocié (essais 7, 15, 23) en CuO soluble acide.

Enfin comme dernière vérification, on a pensé que la méthode de dosage du CuO par dissolution dans l'acide à 5 gr. SO^4H^2 litre, après extraction du cuivre soluble eau, ne permettait peut-être pas de dissoudre entièrement l'oxyde libre. On a refait quelques essais à 750° C., pendant une demi-heure au four, pour comparer les teneurs en CuO soluble dans la solution de cyanure, et dans un acide industriel du lessivage (8° Bé = 100 gr. SO^4H^2 par litre). On n'a pas obtenu dans l'ensemble des variations sensibles qui puissent justifier ce point de vue.

Essai n° 28 :

H^2SO^2 soluble eau	= 11,70 %	Cu soluble acide 8°	= 12,37 %
Cu soluble eau	= 6,70 %	Cu insoluble	= 3,22 %
Fe soluble eau	= 0	Cu soluble (eau + acide)	= 19,07 %
		Cu total (par addition)	= 22,29 %

Taux de récupération possible = 85,5 %

Essai n° 29 (dosage par KCN) :

Fe soluble eau	= 0	Cu soluble sol. KCN (après épuisement à l'eau	= 12,25 %
H^2SO^4 soluble eau	= 11,60 %	Cu insoluble	= 3,59 %
Cu soluble eau	= 6,95 %	Cu soluble (eau + KCN)	= 19,20 %
		Cu total (par addition)	= 22,79 %

Taux de récupération possible = 84,1 %

Conclusions :

— L'emploi d'une quantité modérée d'acide sulfurique à 50° Bé — représentant en SO^4H^2 : 35 % de ferrite à 21,91 % Cu — et calculée pour sulfatiser le cuivre sans excès pour le fer contenu, permet d'obtenir le maximum de sulfate de cuivre entre 650 et 700° C.. Une demi-heure de calcination est suffisante dans un lent courant d'air.

— Si l'on considère la production de cuivre soluble dans l'eau acidulée faible (5 gr. SO^4H^2 par litre), l'optimum est réalisé à 750° C. après demi-heure pour un taux de sulfatation de 85 %, ou 700° quelle que soit la durée jusqu'à 2 heures.

— Ce taux augmente en soumettant le résidu partiellement calciné, à un concassage au milieu de la période de raffinage. Il passe à 88,3 % à 750° C.

— En mettant en œuvre 3 mol. H^2SO^4 pour 1 mol. Cu et en conjuguant à cette addition énorme d'acide, le concassage et le malaxage, on parvient à sulfatiser en une demi-heure et à 750° C. presque tout le cuivre (98,2 %). Dans ce cas, la teneur en fer soluble n'est plus nulle (4,6 %).

CHAPITRE II

Décomposition par les sulfates ferreux et ferrique

Influence du sulfate ferreux

L'addition du sulfate ferreux est pratiquée dans certains procédés métallurgiques pour provoquer la sulfatation du cuivre soit en grillant les résidus avec SO^4Fe lorsque la teneur en S est tombée à quelques unités, soit en le mélangeant intimement avec le minerai avant l'enfournement (SCHNABEL).

On emploie également le sulfate d'aluminium à la place du sulfate de fer.

D'après MONNIER (cité par SCHNABEL) ⁽³⁸⁾ le sulfate de soude favorise aussi la sulfatation.

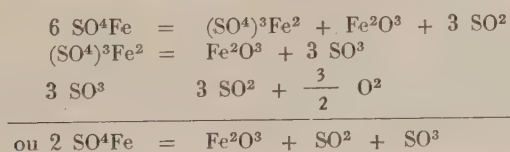
Une variante est le procédé Payne et Gillies qui consiste à saturer par une solution de sulfate ferreux le minerai préalablement grillé jusqu'à 5 % de soufre et pulvérisé. La charge est ensuite traitée à douce température pendant 1 heure.

Une température de 600° ou 700° C. est généralement suffisante pour sulfatiser à 90 ou 100 % le cuivre contenu dans le minerai. On emploie jusqu'à 25 % de SO^4Fe , dose relativement faible pour le cuivre à transformer.

Dans un minerai sulfureux, il est logique d'imaginer que l'addition du réactif favorisera la transformation du soufre restant en SO^3 capable de s'unir à CuO . Il faut alors déterminer la température optima qui donnera le maximum de sulfate de cuivre en laissant un résidu de Fe^2O^3 .

Mais pour le cas du ferrite, cette réaction de sulfatation ne peut avoir lieu que par SO^3 fourni par la décomposition thermique du sulfate ferreux. On conçoit dès lors que la proportionnalité entre SO^3 et Cu à sulfatiser soit à considérer.

C'est ce que nous avons fait en calculant la quantité nécessaire d'après les formules suivantes, basées sur la dissociation de SO^4Fe :



Le sulfate de fer anhydre a été obtenu en chauffant à 100° C. pour avoir le monohydraté, puis en calcinant celui-ci à 300° C.. La perte de poids constatée est de 10,3 % (théorique = 10,6 %). Il faudra chauffer à une température telle que la sulfatation du cuivre l'emporte sur celle du fer en tenant compte que la présence du Fe^2O^3 apporté par le sulfate ferreux favorisera la décomposition du SO^4Cu formé.

On a examiné le cas du ferrite contenant 15,85 % de cuivre.

FERRITE A 15 % CUIVRE

100 gr. de ce ferrite nécessitent environ 40 gr. SO^3 (par calcul), soit 76 gr. de sulfate anhydre si l'on ne considère que SO^3 et environ moitié moins si l'on envisage le dégagement simultané de gaz SO^2 .

On a mis seulement 38 gr. pour 100 gr. du ferrite, soit 28 % de mélange et on a examiné les températures de 600°-650°-700° pendant des temps variables.

Les résultats d'analyses sont portés sur le tableau n° 16 et sur le graphique n° 15.

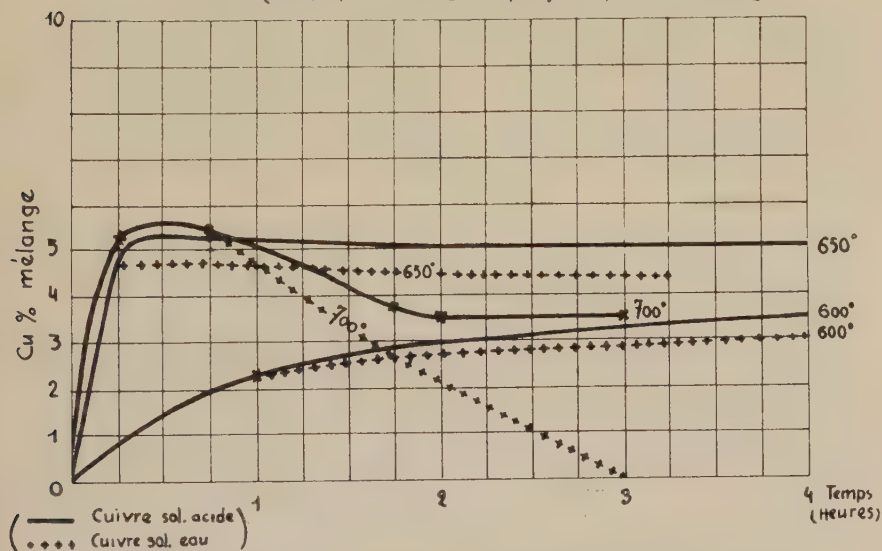
Tableau n° 16

DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 15,85 % DE CUIVRE PAR SO^4Fe ANHYDRE
(100 GR. + 38 GR.) SOIT 27,8 % DU POIDS TOTAL

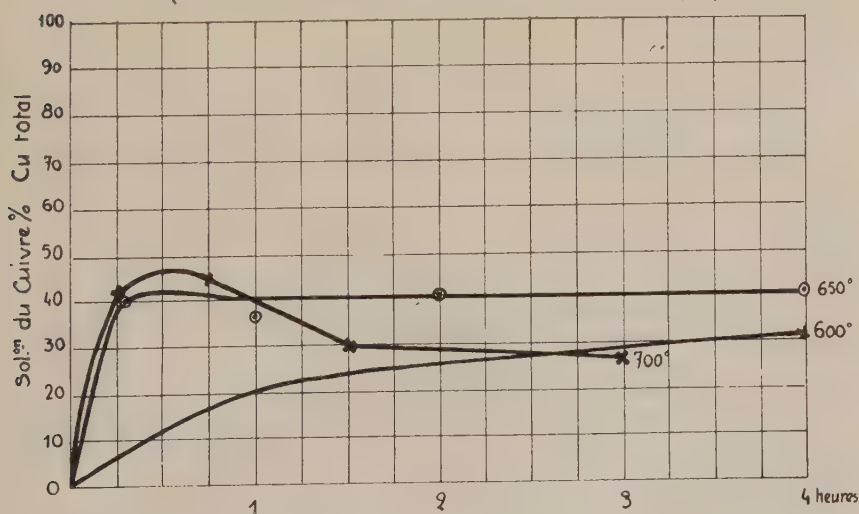
Température	Durée	Cu sol. eau %	Cu sol. KCN apr. eau %	Cu insol. à l'eau et KCN %	Cu total %	Cu sol. acide 5 gr. l %	Cu insol. acide %	SO^4 soluble eau %	Fe sol. eau %	Fe sol. acide %	Cu total acide %	Sol ^{on} du Cuivre eau + KON %	acide %
Initial 600° C.	2 h.	—	—	—	10,73	—	—	16,21	—	4,25	10,73	—	—
	1 h.	2,38	traces	8,575	10,955	2,39	8,69	14,54	1,22	12,1	11,08	21,7	21,6
	4 h.	3,00	0	7,90	10,90	3,55	7,55	13,19	2,75	11,9	11,10	27,5	32,0
650° C.	15 m.	4,70	0	7,10	11,80	5,00	6,74	16,68	1,60	6,60	11,74	39,8	42,5
	1 h.	4,22	0	7,48	11,70	4,27	7,35	10,92	1,40	5,80	11,62	36,1	36,7
	2 h.	4,70	0	7,60	12,30	5,00	7,39	13,70	0,90	5,10	12,39	38,2	40,4
	4 h.	4,20	0	8,10	12,30	4,92	7,28	8,95	0,75	5,40	12,20	34,2	40,4
700° C.	15 m.	5,20	0	6,75	12,20	5,29	6,92	11,18	0,75	5,60	12,21	42,6	43,4
	45 m.	5,35	0	6,90	12,25	5,43	6,77	11,00	0,75	4,42	12,20	43,6	44,5
	1 h. 30	1,90	1,74	8,88	12,52	3,62	8,88	6,39	0,70	4,20	12,50	29,1	28,9
	2 h.	2,75	0,77	9,00	12,52	3,50	9,00	5,96	0,90	3,40	12,50	28,1	28,0
	3 h.	0	3,45	9,09	12,54	3,45	9,10	0,71	0,40	1,50	12,55	27,5	27,5

Graphique 15

Décomposition de ferrite à 15,85 % Cu par 50°Fe anhydre
(100 gr. ferrite + 38 gr. sulfate) = 27,8 % du mélange



Décomposition du ferrite à 15,85 % Cu par 50°Fe anhydre (27,8 % du mélange)
(Taux de Solubilisation du Cuivre en fonction du temps)



Le dosage par cet acide a été fait sur 1 gr. 38 du mélange calciné, correspondant par conséquent à 1 gr. du ferrite initial, dans

250^{cc} d'acide à 5 gr./l. afin que toutes les comparaisons soient possibles.

La température de 700° C. est celle qui convient le mieux lorsque la durée du chauffage ne dépasse pas 45 minutes.

Dans tous les cas examinés et à partir du séjour d'une heure à 650° C., la quantité trouvée en SO^4H^2 correspond assez bien à la somme du SO^4H^2 combinée au fer et au cuivre solubles dans l'eau. Il y a cependant une perte par rapport à la teneur initiale, perte d'ailleurs visible à la sortie du four pendant les premières heures de chauffage.

Le maximum est réalisé à 750° C. jusqu'à la durée de 45 minutes. Le taux de solubilisation réalisé est de 43 à 44 %, donc très insuffisant.

Avant de faire un essai avec des quantités supérieures de sulfate ferreux, on a d'abord examiné l'action du sulfate ferrique.

Influence du sulfate ferrique

La facile décomposition thermique de ce sel est aussi mise à profit dans l'industrie : à la fois pour aider la désulfuration du minerai, grâce à un apport d'oxygène, et pour améliorer la sulfatation par action du gaz sulfureux dégagé.

Selon HARTMANN et BENKER, l'addition de ce sulfate se fait aux étages inférieurs des fours, entre 450° et 500° C.

Par mélange avec 8 % de leur poids en sulfate ferrique, des résidus de pyrite peuvent atteindre un taux de solubilisation de 80 % ; l'influence de cet adjuvant est peu marqué lorsque le taux est déjà voisin de 70-75 %.

Or, en examinant les formules de dissociation indiquées à la page 119, on constate que le sulfate ferrique est le terme de passage du SO^4Fe en cours de décomposition conduisant à : Fe^2O^3 , SO^2 , SO^3 .

L'emploi du sulfate ferrique devra faire un apport immédiat de SO^3 alors que le sulfate ferreux produit, au premier stade, du gaz SO^2 .

On ne peut pas prévoir si l'action de SO^2 se limite à celle d'un réducteur ou si on peut considérer SO^2 comme producteur d'anhydride sulfurique par suite de son oxydation par le ferrite. Mais on a constaté, au cours des essais avec sulfate ferreux, que la tempéra-

ture de 600°, où le sulfureux prédomine, convenait moins que celle de 700° où l'abondant dégagement de SO^3 au début du chauffage est visible.

En admettant que la décomposition d'une molécule de sulfate ferrique donne 3 molécules d'anhydride sulfurique, non dissociées, on a calculé qu'il fallait mélanger :

Au ferrite à 15,85 % Cu = 100 gr. et 33 gr. 3 de sulfate ferrique

Au ferrite à 21,1 % Cu = 100 gr. et 44 gr. de sulfate ferrique

pour transformer le cuivre insoluble en élément soluble.

Les mélanges ont été portés au four électrique à des températures comprises entre 650° et 700° qui ont donné les meilleurs taux de solubilisation avec le sulfate ferreux.

Les résultats analytiques sont rassemblés sur les tableaux n^{os} 17 et 18. La colonne « Cu total par dosage à l'eau » signifie que les chiffres représentent la somme du cuivre soluble à l'eau et du cuivre insoluble à l'eau.

Il en est de même pour le « Cuivre total par dosage à l'acide ». On remarque que la température de 650°, qui, avec le sulfate ferreux donne un gain de l'ordre de 35 à 40 %, très régulièrement entre 15 minutes et 4 heures de chauffage, ne permet de sulfatiser en présence de sulfate ferrique, que 20 % du cuivre après 15 minutes pour le ferrite à 15,85 % Cu et 25 % pendant la même durée pour le second ferrite (à 21,1 % Cu). Pour le sulfate ferreux, action lente et régulière à 650°, plus vive à 700° à condition de ne pas dépasser 45 minutes.

Pour le sulfate ferrique, l'action est progressive. Un séjour prolongé à 650° améliore la sulfatation du ferrite et à 700°, comme pour le sel ferreux, le maximum est également atteint après 45 minutes.

Notons cette différence que l'action sulfatisante se maintient même en prolongeant pendant 3 h. 20 la durée du chauffage.

C'est pourquoi, ayant commencé l'étude par le ferrite à 15,85 % Cu on n'a pas prolongé les investigations au-delà de 60 minutes pour le ferrite à 21,1 % Cu.

Tableau n° 17

DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 15,85 % Cu PAR $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ SEC
(100 GR. DE FERRITE + 33 GR. 3 DE SULFATE FERRIQUE)
SOIT 25 % DU MÉLANGE

Température	Durée	Cu sol.	Cu insol.	Fe sol.	SO ⁴ soluble	Cu sol.	Cu insol.	Cu total		Taux de sulfatatis. (Cu soluble Cu total) %	Perte de poids %
		eau %	eau %	eau %	eau %	acide gr./l.	acide %	par à l'eau %	dosage à l'acide %		
Initial						%		12,05		et par calcul =	11,90
650°	15m.	2,40	10,38	3,10	15,83	2,44	10,36	12,78	12,80	19,05	6,5
	30m.	3,00	9,80	3,00	12,02	3,08	9,74	12,80	12,82	24,0	7,0
	1 h.	5,75	7,37	1,60	18,28	6,01	7,11	13,12	13,18	45,6	8,9
	2 h.	6,30	6,80	1,00	3,67	6,40	6,40	13,10	12,86	50,0	8,03
	4 h.	5,20	8,10	0,50	10,04	6,35	6,95	13,30	13,30	48,0	10,02
700°	30m.	6,20	6,80	1,15	10,63	6,84	6,39	13,00	13,23	51,8	7,8
	45m.	5,80	7,40	1,25	10,63	7,36	5,86	13,20	13,22	55,6	9,2
	2 h.	2,60	11,15	0,50	6,63	6,63	7,10	13,75	13,73	48,3	13,06
	3 h.20	1,55	12,60	0	3,88	7,09	7,06	14,15	14,15	50,0	15,10

Tableau n° 18

DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 21,1 % Cu PAR $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ SEC
(100 GR. FERRITE + 44 GR. SULFATE FERRIQUE,
SOIT 30,5 % DU MÉLANGE

Température	Durée	Cu sol. eau %	Cu insol. eau %	Fe sol. eau %	SO ⁴ soluble eau %	Cu sol. acide 5 gr./l. %	Cu insol. acide %	Cu total par dosage		Taux de sulfatation %	Perte de poids %
								à l'eau %	à l'acide %		
Initial								16,25		Cu acide	
650°	15m.	4,35	12,95	8,37	17,47	4,42	12,98	17,30	17,4	25,4	7,0
	1 h.	6,10	11,90	1,02	13,90	6,66	11,24	18,00	17,9	37,2	10,8
700°	15m.	6,65	11,35	0	15,88	8,33	9,58	18,00	17,91	46,5	11,8
	30m.	5,70	12,60	0	15,20	8,02	10,28	18,30	18,30	43,6	13,0

On a acquis la conviction qu'il fallait chauffer entre 15 et 45 minutes à 700° C. et c'est ce qu'on fait, en cherchant cependant une vérification par un essai à 650° pendant 15 minutes.

On constate sur le tableau 16 l'accord entre dosages cuivre soluble eau et cuivre soluble acide à 5 gr. SO^4H^2 par litre jusqu'à 700°-1 h. 30. Ce qui signifie que :

Le cuivre est entièrement sous forme de sulfate normal jusqu'à

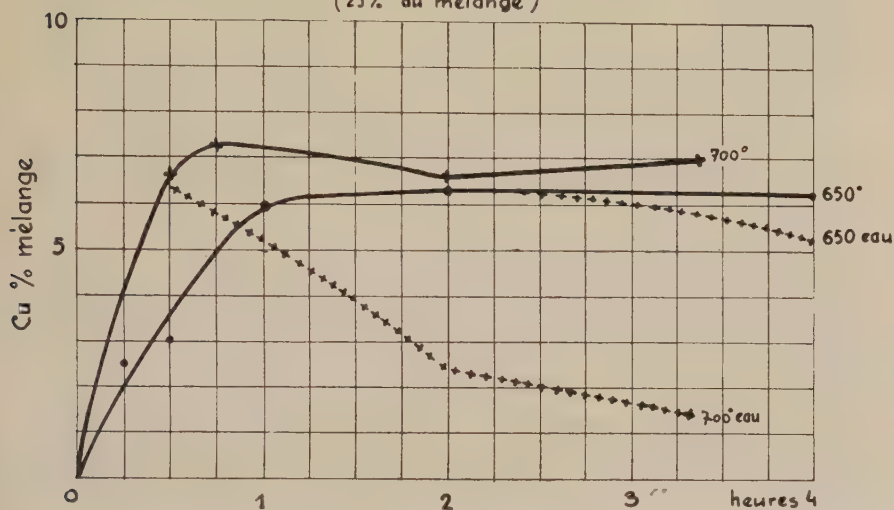
cette température. Au-delà de cette durée de chauffage, la décomposition commence à se manifester au point qu'après 3 heures, tout le SO_4Cu est transformé en oxyde : CuO que l'on retrouve dans le dosage au cyanure.

Il est bon de remarquer que le sulfate de cuivre qui, seul, ne se

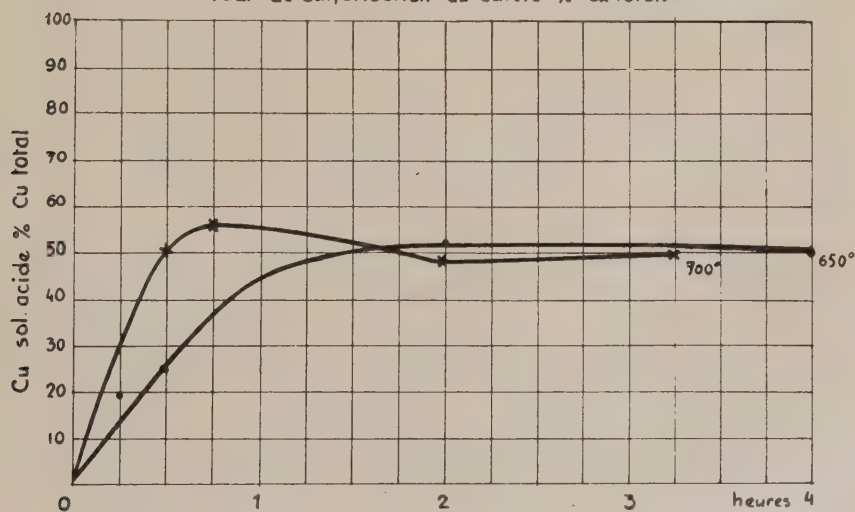
Graphiques .16

(——— cuivre sol. acide
+++++ cuivre sol. eau)

Décomposition du ferrite à 15,85% Cu par $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}^2$ sec
(25% du mélange)



Décomposition du ferrite à 15,85% Cu par $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}^2$ sec (25,0% mélange)
Taux de sulfatation du Cuivre % Cu total.



dissocie entièrement que vers 860° (900° pour PASCAL), peut, en présence de Fe^2O^3 ou de ferrite non décomposé, être transformé en oxyde dès 700° .

On remarque sur les tableaux 17 et 18 et plus particulièrement sur ce dernier que pour les essais à 700° C., la teneur en SO^4 soluble eau est bien supérieure à celle correspondant au cuivre soluble. Il n'y a, cependant, plus de fer soluble, à l'état sulfate; cet excès d' SO^4H^2 est sous forme de SO^3 qui imprègne la matière et ne la sulfatise pas. On s'en est rendu compte en laissant à l'air pendant quelques heures la nacelle renfermant le produit calciné qui paraît très sec au défournement. La masse se ramollit, s'humidifie par absorption de l'humidité ambiante.

Malgré cet excès d' SO^3 , la réaction ne se poursuit plus. La température de 700° est par conséquent celle qui doit être adoptée pour la sulfatation du ferrite avec une durée de 15 à 45 minutes.

Essai avec le sulfate ferrique en fort excès

On s'est proposé d'augmenter la quantité de sulfate ferrique avec l'espoir qu'une majoration d'addition de ce sel faciliterait la décomposition du ferrite.

Cette proportion a été portée à 100 % de ferrite et l'examen a été fait sur le ferrite à 21,91 % de cuivre (ferrite F^4 n° 3) aux températures de 650° et 700° C. pendant des temps variant entre 15 et 30 minutes.

On a commencé l'expérience par la température de 700° qui avait donné le résultat le meilleur dans les essais précédents, mais l'absence de cuivre soluble dans l'eau et le faible taux de sulfatation du cuivre dans l'acide à 5 gr./l. a vite fait abandonner l'examen de cette température. L'attention a été portée sur les essais à 650° C. qui n'ont pas davantage répondu à notre attente comme le prouvent les résultats du tableau n° 18 bis (page 127).

Il résulte de ces essais que la décomposition du sulfate de fer à 650° pendant des durées de 15 à 30 minutes est impuissante pour sulfatiser complètement le ferrite. La forte quantité de fer soluble eau légèrement acidulée chlorhydrique (2^{cc} pour 200^{cc}) en vue d'éviter l'hydrolyse au cours de l'épuisement à l'eau bouillante, à cette température, est un obstacle au procédé.

A 700° , il n'y a plus de sulfate de fer après 30 minutes, comme dans l'essai figuré sur tableau 18 bis, mais le sulfate de cuivre est

Tableau n° 18 bis

DÉCOMPOSITION DU FERRITE F^4 n° 3 A 21,91 % Cu PAR $(SO^4)^3Fe^2$ SEC
(100 % DE FERRITE OU 50 % DU MÉLANGE)

Temp. °C	Durée	Cu sol. eau %	Cu insol. eau %	Fe sol. eau %	SO ⁴ soluble eau %	Cu sol. acide 5 gr./l. %	Cu insol. acide 5 g./l. %	Cu total par dosage		Taux de sulfatis. Cu sol ac./Cu tot.	Perte de poids %
								à l'eau %	à l'acide %	%	
Initial								10,98			
650°	15m.	2,55	9,75	14,69	32,08	2,84	9,37	12,30	12,21	23,3	12,6
	30m.	4,45	8,50	11,71	25,95	4,48	8,47	12,95	12,95	34,6	15,0
700°	15m.	4,35	8,20	19,7	26,80	4,78	7,75	12,55	12,53	38,1	14,0
	30m.	0	16,43	0	0,94	2,00	14,50	16,43	16,50	12,1	35,0

complètement dissocié par le grand excès de Fe^2O^3 et on ne retrouve presque plus d' SO^4 soluble eau. Le cuivre soluble acide est sous forme CuO et le taux de sulfatation tombe à 12 % au lieu de 43,6 % dans l'essai avec 30,5 % de sulfate.

L'action est plus efficace pendant les quinze premières minutes avec un taux de sulfatation de 38 %, ce qui confirme qu'à cette température le contact avec l'adjuvant ferrique doit être limité à une durée très courte.

En résumé. — L'addition des sulfates ferreux ou ferrique doit être faite avec précaution. Il vaut mieux une température assez élevée (700°) pendant une durée écourtée à 30 ou 45 minutes qu'une température plus basse (500°) qui demande une durée de contact très prolongée (3 ou 4 heures).

De toute façon, le gain réalisé n'atteint pas les 3/5 du cuivre total du ferrite dans les conditions les plus favorables et leur emploi doit être ménagé.

CHAPITRE III

Décomposition du ferrite par le sulfate de chaux

Le sulfate de chaux anhydre, chauffé à haute température, commence à se dissocier à 960° selon Germaine MARCHAL ⁽⁷⁶⁾. A 1.000° C. sa pression totale d'équilibre est de 0 % 8 et à 1.230° C. cette valeur passe à 9 % 7.

La pression partielle $p(\text{SO}^3)$ à 1.230 C. est négligeable (0 % 06) à côté de celle de SO^2 (6 % 426). La décomposition se fait selon la réaction : $\text{SO}^4\text{Ca} = \text{CaO} + \text{SO}^2 + \frac{1}{2} \text{O}^2 - 116^{\circ}6$.

G MARCHAL réussit à abaisser cette température, trop élevée pour servir à des buts industriels, en ajoutant au sulfate de chaux des corps qui, par combinaison avec la chaux, dégagent suffisamment de chaleur pour libérer SO^3 et par suite SO^2 . Parmi les adjuvants examinés : silice, kaolin, alumine, oxyde ferrique qui provoquent un dégagement appréciable de SO^2 , avec formation respectivement de silicate, aluminat et ferrite de calcium, il apparaît que Fe^2O^3 donne la plus forte pression partielle SO^2 : à 1.240° C. on a en effet :

$$p. \text{SO}^3 = 0 \% 137 \text{ et } p. \text{SO}^2 = 11 \% 775$$

Les déterminations de cet auteur indiquent que la décomposition commence à 860° C.

MOISSAN ⁽⁷⁰⁾ signale aussi que Fe^2O^3 agit sur SO^4Ca pour libérer SO^3 et ses produits de dissociation.

Enfin, la décomposition du gypse par SiO^2 en vue de la fabrication de H^2SO^4 est parfaitement connue et utilisée.

On s'est donc proposé d'examiner l'emploi de sulfate de chaux comme source possible de gaz sulfureux avec l'espoir de scinder la molécule de ferrite pour réaliser la réaction suivante :



On est parti de sulfate de chaux pur anhydre employé en excès sur la proportion moléculaire, compte tenu de la pureté du ferrite

Le ferrite est celui dénommé F⁴ n° 3 à 21,91 % de cuivre et 82,4 % de pureté, renfermant par conséquent 17,6 % de Fe²O³ en excès.

On a mélangé 2 gr. 4 de ce ferrite avec 2 gr. 8 de sulfate de calcium, soit 0 mol. 825 du premier pour 2 mol. du second.

On a porté le mélange à 950° C. d'abord pendant 1 heure, puis, après prélèvement d'une fraction pour dosage, pendant 6 h. 30 de plus dans un courant d'air de 50 litres à l'heure.

On a dosé le cuivre par la solution de cyanure, puis le cuivre non solubilisé par ce réactif. On a obtenu les chiffres suivants :

Décomposition du ferrite F ⁴ n° 3 à 21,91 % Cu par SO ⁴ Ca			
Après 1 heure à 950° C.	Chang ^t de poids = 0	Initial Cu sol KCN = 0	Cu ins. 10,10 % Ins. 9,90 %
Après 7 h. 30 à 950° C.	» — 1 %	» 0	» 9,95 %

Comme on le voit, il ne se produit aucune réaction entre le sulfate de chaux et le ferrite à 950° C.. Devant cet échec on n'a pas cherché à examiner toute autre température plus élevée comme n'étant pas courante dans le grillage des pyrites.

Tableau n° 19

DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 15,85 % Cu PAR CaO
(50 GR. POUR 100 GR. FERRITE)

Températ.	Durée	Cu sol. KCN (Cu du CuO libéré)	Cu insol. %	Cu total %	Perte de poids %	Fe sol. KCN %	CaO sol. KCN %	Cuivre récup. % Cu total
Initial		%	10,5	10,5	p.calcul	10,56		
850° C.	4 h.	0,35 (0,325)	10,775 (9,96)	11,125 (10,33)	7,14	2,52	1,26	3,0
	100 h.	0,82 (0,75)	10,75 (9,87)	11,57 (10,62)	8,16	5,00	0,50	7,0
950° C. avec broyage	4 h. après 2 h.	0,30 (0,27)	11,30 (10,40)	11,60 (10,67)	7,97	4,00	—	2,5
1000°	3 h. 45	0,375 (0,346)	11,275 (10,42)	11,65 (10,76)	7,5	—	—	3,2

CHAPITRE IV

Décomposition par la chaux

HAMILTON, MURRAY et MC INTOH ⁽⁴⁶⁾ prévoient l'addition de substances capables d'empêcher l'union des oxydes de fer et de zinc.

SWARTZ et KRAUSKOPF ⁽³⁶⁾ et d'un autre côté : OLDRIGHT et NICONOFF ⁽³³⁾ ont ensemble l'idée de substituer à l'oxyde de zinc combiné au ferrite une base plus forte et ils choisissent, les premiers, la chaux Ca(OH)^2 et la magnésie que les deux autres complètent par le bioxyde de manganèse et la silice.

Pour SWARTZ, la récupération atteindrait 87 % du zinc total en mélangeant 2 mol. de chaux à une mol. de ferrite, soit environ 50 gr. de chaux pour 100 gr. de ferrite et en portant le mélange pendant 100 heures à 950°C. .

OLDRIGHT et NICONOFF ⁽³³⁾ travaillent soit sur le ferrite préalablement formé à 900°C. pendant 4 heures à partir des oxydes, soit sur le mélange de ces oxydes, avant la ferritisation, additionné de la quantité de chaux. Ils cherchent par ce dernier moyen à combattre la formation du ferrite comme nous le ferons par l'adjonction de gaz sulfureux (p. 151).

Ils obtiennent ainsi une baisse appréciable du taux de ferritisation qui passe :

de 92 % à 71,5 % à 1000°C. pendant 10 heures
et de 40 % à 9,5 % à 700°C. pendant 15 heures

En décomposant le ferrite par la chaux, ils constatent que la réaction s'amorce à 800°C. En outre, lorsque la proportion de CaO au Fe est de $\frac{4}{1}$ ils abaissent à 30 % une ferritisation initialement égale à 95 %, en chauffant 12 heures à 1.050°C.

L'emploi de MnO^2 n'a donné aucun résultat aux températures examinées : 10 heures à 1.000°C. et 15 heures à 700°C. et celui de SiO^2 ne paraît pas encourageant.

Quant à MgO , la réaction a lieu mais les difficultés qui s'ensuivent pour le lessivage acide leur font abandonner ce procédé.

Pour obtenir le ferrite de chaux, PELOUZE ⁽³⁾, le précurseur de cette préparation (1851), mettait en œuvre une proportion moléculaire élevée de CaO par rapport au $\text{Fe}^2\text{O}^3 \left(\frac{4}{1} \right)$

Mais si la substitution de CaO à ZnO semble très possible par les lois de la chimie, on peut douter « à priori » d'une réaction aussi complète avec CuO.

L'expérience a été tentée avec deux ferrites préparés à 900° C. : l'un en proportions moléculaires : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{CuO}$, et l'autre dans la proportion : $2 \text{CuO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$.

Le premier renferme : 15,85 % de Cu ; le second : 21,91 %, celui-ci est le ferrite F⁴ n° 3 dont il a été précédemment question. La chaux est celle dénommée « chaux de marbre ». Elle ne renferme que 69,28 % de CaO sur tel quel, mais elle subit à 900° une perte de poids de 28,56 % qui porte son titre en CaO à : 96,9 %.

Premier cas. — Ferrite à 15,85 % Cu. — Pour satisfaire la réaction :

$$\text{Fe}^2\text{O}^3 \text{ CuO} + \text{CaO} = \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{CaO} + \text{CuO}$$

il faut 56 CaO pour 240 de ferrite à 26,57 % de cuivre, soit CaO = 23,3 % ou 14 % de ferrite à 15,85 % Cu.

On a mélangé : 50 gr. CaO impure à 100 gr. de ce ferrite, soit 2,46 fois plus que la quantité théoriquement nécessaire au lieu de 4,3 comme il ressort de l'essai de SWARTZ (soit rapport mol.

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}^3} = 1,2.$$

Le mélange a été examiné à quelques températures élevées de 850° à 1.000° C. pendant des durées variables et dans un courant d'air faible, et la teneur en CuO libre a été dosée par la solution de cyanure, plutôt que par l'acide sulfurique, afin de vérifier d'abord la possibilité de la réaction.

Les résultats sont portés sur le tableau 19, dans lequel on a inscrit entre parenthèses les teneurs calculées sur matière initiale, compte tenu de la perte de poids.

La réaction se manifeste à 850° C. et elle semble indépendante de la température pour des durées identiques.

La prolongation à 100 heures à 850° C., qui convient au ferrite de zinc, permet bien ici, de doubler la quantité de cuivre récupérable, mais ne justifie pas un développement industriel du procédé. On a pensé aussi que le gros excès de Fe^2O^3 libre (40,4 %) de ce

On calcule que la récupération du cuivre pour cent du Cu total en œuvre s'élève, selon les cas, aux chiffres ci-dessous :

		Dosage par	
		NaCN	Acide (2 traitements)
950° C.	1 heure	3,10 %	11,7 %
950° C.	2 heures	1,60 %	14,0 %

On relève une différence considérable entre ces taux de récupération selon que l'extraction est faite par la solution de cyanure ou par la solution acidulée, cette dernière en quantité double.

En traitant 1 gr. de ce ferrite par 430^{cc} du même acide à froid et dans les mêmes conditions de durée (3 jours) on s'est rendu compte que le ferrite laissait dissoudre 0,50 % de ce cuivre. Les taux de récupération deviennent alors :

950° C.	1 heure, par acide =	7,55 %
950° C.	2 heures, par acide =	10,00 %

qui sont nullement comparables à ceux obtenus par le dosage au cyanure. La raison est due à l'excès d'acide employé.

En somme, on ne peut guère trouver là un procédé industriel de décomposition du ferrite de cuivre, plus réfractaire, comme on le voit, que le ferrite de zinc. En effet, en interpolant les courbes tracées par OLDRIGHT et NICONOFF (p. 25 T. P. n° 6), ce dernier aurait à 1.000° C., un taux de décomposition supérieur à 50 %. Ce taux tombe à 30 % à 950° C. pour un mélange de ferrite de zinc et de chaux dans lequel le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}^3}$ est égal à $\frac{3}{1}$

On a procédé alors à l'examen complet à toutes les températures entre 800° et 950° C. en travaillant sur le ferrite F⁴ n° 3 à 21,91 % de Cu, pureté 82,4 %.

42 gr. 55 de ce ferrite ont été mélangés avec 7 gr. 45 de chaux impure.

La teneur en CuO du mélange s'élève à 10,32 % et celle du cuivre à 18,65 %. La teneur en Fe²O³ du mélange de 62 %. Le rapport moléculaire $\left(\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}^3}\right) = 0,475$.

On a porté 6 gr. du mélange dans le four pendant des durées variables à 800°-900°-950° C.

Après essai, les dosages ont été faits par la solution de cyanure et par l'acide à 100 gr. par litre (8° Bé) sur 2 gr. de matière.

Pour le dosage par l'acide, on a employé 500^{cc} pour les 2 gr. par conséquent en grand excès pour neutraliser la chaux.

On a obtenu les résultats du tableau n° 21.

Tableau n° 21

DÉCOMPOSITION DU FERRITE F⁴ N° 3 A. 21,91 % Cu PAR CaO

(R = 0,475)

Temp. °C.	Durée	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu Total %	Cu sol.	Cu insol.	Cu total %	Taux de Sol ^{en} dosage KCN %	Chang ^t de poids %
					acide %	8° Bé %			
800	2 h.	0	18,93	18,93	2,00	16,95	18,95	0	— 2,3
900	1 h.	0,40	18,65	19,05	1,30	17,60	18,90	2,10	— 3,0
	2 h.	0,40	19,10	19,50	2,00	17,73	19,73	2,05	— 4,2
	3 h.	0,40	19,09	19,49	2,32	17,17	19,49	2,05	— 4,0
950	1 h.	0,40	19,20	19,60	2,58	17,05	19,63	2,04	— 4,1
	2 h.	0,40	19,10	19,50	2,25	17,50	19,75	2,04	— 6,0
	3 h.	0,27	19,20	19,47	2,40	16,90	19,30	1,39	— 4,3

Les taux de solubilisation qui figurent sur ce tableau sont le rapport du cuivre soluble KCN au cuivre total.

La solubilisation est du même ordre quelle que soit la température, soit 2 %. Elle est de l'ordre de 11 % environ en considérant la dissolution dans l'acide à 100 gr./l., donc à peu près insignifiante.

Conclusion. — De ces trois essais effectués sur des ferrites différents et avec des proportions variables de CaO, on peut déduire que la réaction de décomposition se manifeste perceptiblement mais très faiblement entre 800 et 950° C., quelle que soit la température.

La récupération par lessivage exige une forte quantité d'acide qui permet d'obtenir un taux un peu plus sensible sans toutefois laisser envisager l'application industrielle du procédé.

Formation du ferrite en présence de chaux

On se propose dans cet essai de chauffer un mélange des deux oxydes ferrique et cuivrique, non calcinés, avec de la chaux en telles proportions que la préparation initiale renferme :



soit 32 gr. de la préparation ($2 \text{ CuO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$) faite d'avance pour 32 gr. 3 de chaux impure contenant 22 gr. 4 de CaO pure.

Le mélange tertiaire, tamisé au n° 100, puis agité pendant deux heures dans un grand flacon poudrier, a été porté à des températures variables entre 800 et 950°C . pendant des durées différentes.

On a déterminé ensuite la quantité de CuO libre restant par dosage habituel avec la solution de cyanure et on a comparé les taux de sulfatation obtenus aux taux correspondants des essais de calcination du mélange sans chaux : $2 \text{ CuO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$ (tableau 11, p. 99).

La solubilité dans l'acide du lessivage industriel (100 gr. SO^4H^2 par litre) a été également examinée en meltant 2 gr. en macération avec 500^{cc} d'acide. La chaux soluble dans cet acide a été déterminée par l'oxalate après séparation et dosage du fer.

Tous les résultats sont portés sur le tableau n° 22.

Préparation du mélange

Disposant d'un mélange d'oxydes de cuivre et de fer non calcinés selon la proportion : $2 \text{ CuO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$, dénommé Echantillon F^5 , on a mis en présence 32 gr. de cet échantillon avec 32 gr. 3 de chaux impure contenant 22 gr. 4 de chaux pure.

L'échantillon F^5 renfermant lui-même : 39,7 % de cuivre et 50,4 % de Fe^2O^3 , le dernier mélange obtenu contient :

$$\text{CaO} = 34,48 \%, \text{ Cu} = 19,85 \%$$

donnant ainsi au rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Cu}}$ la valeur : 1,765.

En d'autres termes, si à 100 gr. de l'échantillon F^5 , on ajoute 70 gr. de chaux pure, soit 100 gr. 9 de chaux impure, on a bien le

$$\text{rapport moléculaire : } \frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}^3} = \frac{\left(\frac{70}{56}\right)}{\left(\frac{50,4}{160}\right)} = 4.$$

L'examen du tableau n° 22 autorise à conclure que la présence de la chaux en forte proportion prévient la ferritisation à 800°C . et la retarde aux températures supérieures.

A 900° , par exemple, température à laquelle la formation du ferrite était très sensible sans addition de chaux, la présence de cette base donne des taux de sulfatation de 90 %.

A 950° C., il y a retard dans cette ferritisation et en même temps suppression de cette anomalie constatée, dans les essais sans chaux, de taux supérieurs après 3 heures, par exemple, à celui obtenu après 1 ou 2 heures. La réaction est régularisée grâce à un meilleur contact.

Tableau n° 22

FERRITISATION DE CuO DU MÉLANGE : 2 CuO + Fe²O³

EN PRÉSENCE DE CHAUX

MÉLANGE INITIAL : 2 CuO + Fe²O³ + 4 CaO RAPPORT ($\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}^3} = 4$)

Temp. °C	Durée	Chang. de poids %	Cu soluble		Cu insol.		Cu total		CaO soluble acide %	Fe soluble acide %	Taux de solubilisation	
			KCN	Acide à	KCN	acide	KCN	acide			dosage KCN	
			%	100 g./l. %	%	%	%	%			avec CaO	sans CaO
Initial			—	—	—	—	19,85	19,85	—	—		
800°	2 h.	4,66	20,80	20,78	0	0	20,80	20,78	11,65	2,10	100,0	90,0
900°	1 h.	11,0	20,07	22,00	2,23	0,30	22,30	22,30	—	—	90,0	68,9
	2 h.	12,0	20,15	20,85	2,30	1,60	22,45	22,45	16,00	7,00	89,7	66,0
	3 h.	13,1	19,72	20,83	2,78	1,62	22,50	22,45	16,26	6,99	87,6	64,5
950°	1 h.	14,5	17,28	18,88	5,50	4,10	22,78	22,88	13,0	9,10	75,8	58,8
	2 h.	14,3	15,78	17,54	6,83	5,24	22,61	22,78	23,0	9,30	69,8	58,2
	3 h.	14,6	15,96	17,98	6,95	4,92	22,91	22,90	24,0	9,40	69,7	63,6

Tableau n° 23

FERRITISATION DE CuO DU MÉLANGE 2 CuO + Fe²O³

EN PRÉSENCE DE CHAUX

RAPPORT $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}^3} = 2$

Temp. °C	Durée	de Chang. poids %	Cu soluble		Cu insol.		Cu total		CaO soluble acide %	Fe soluble acide %	Taux de Solon	
			KCN	Acide à	KCN	acide	KCN	acide			dosage KCN	
			%	à 100 g./l. %	%	%	%	%			avec CaO	sans CaO
800°	2 h.	2,30	27,60	27,55	0	0	27,60	27,55	13,75	2,05	100,0	90,0
900°	1 h.	8,50	28,55	28,70	0,25	0,20	28,80	28,90	15,0	4,05	99,1	68,9
	2 h.	8,70	26,95	28,50	1,90	0,40	28,85	28,90	14,0	6,35	93,4	66,0
	3 h.	9,00	25,25	27,95	3,75	1,20	29,00	29,15	10,0	6,50	87,0	64,5
950°	1 h.	9,70	22,65	24,53	6,65	4,75	29,30	29,28	11,15	10,80	77,3	58,8
	2 h.	9,70	19,92	22,32	9,27	6,88	29,19	29,20	11,40	11,5	68,2	58,2
	3 h.	9,70	20,57	22,30	8,72	6,89	29,29	29,19	7,50	8,18	70,2	63,6

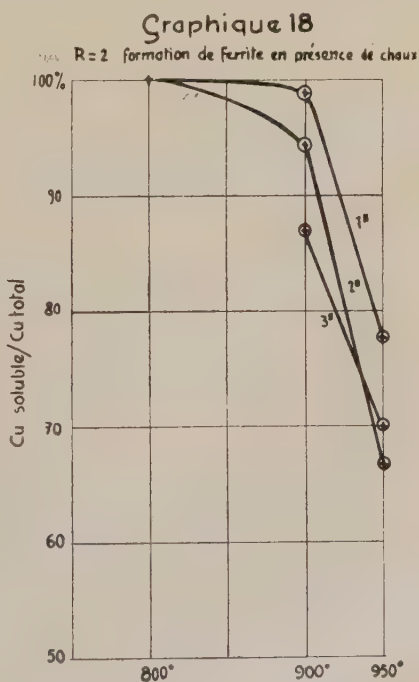
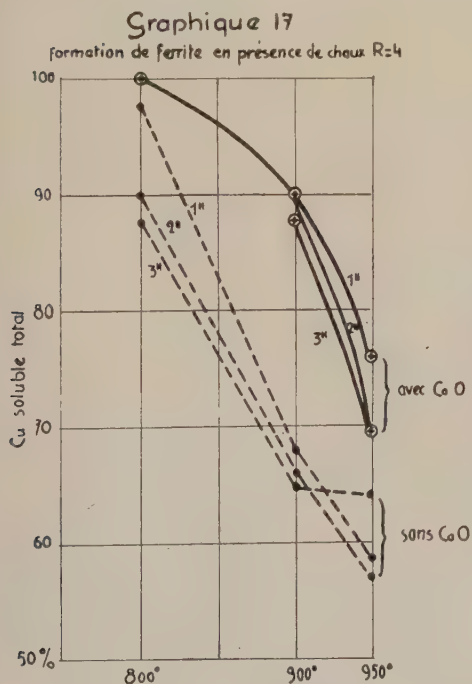
En présence des bons résultats obtenus, on a préparé un autre mélange en telles proportions que le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}_3}$ soit égal à 2.

Dans ces conditions, la valeur de $\frac{\text{CaO}}{\text{Cu}}$ se trouve être égale à 0,88.

Mêmes expériences que précédemment pendant des durées égales et à des températures identiques. Les résultats sont portés sur le tableau n° 23 et sur les graphiques 17 et 18.

Ce mélange a été préparé en pesant 32 gr. de l'échantillon F5 d'oxydes de cuivre et de fer dont il a été question page 135, renfermant 39,7 % de cuivre et 16 gr. 1 de chaux impure représentant 11 gr. 2 de CaO pure.

La teneur en cuivre de ce mélange est égale, par calcul, à 26,38 % et le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Cu}}$ est voisin de celui que l'on trouve dans un résidu de pyrite (0,70).



Conclusion. — L'incorporation de la chaux au mélange des deux oxydes ferrique et cuivrique, a pour conséquence heureuse de retarder la ferritisation aux températures de 900° et 950° C. et de l'annuler à 800° C.

Lorsque le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ est égal à 2, et pour une durée de contact d'une heure, la température du chauffage peut être portée, sans danger, jusqu'à 900° C.

Les taux de ferritisation, pour des durées de 2 et 3 heures, sont à 950° C., pratiquement identiques, que le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ soit égal à 4 ou à 2.

La valeur du rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2$ correspond au rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Cu}} = 0,88$; c'est sensiblement celui que l'on trouve dans les résidus de pyrite.

On a comparé les taux de solubilisation calculés avec les analyses par cyanure. Ces taux auraient été bien meilleurs s'ils avaient été calculés d'après les dosages du cuivre soluble acide. Il y a, en effet, une différence entre les deux méthodes, à l'avantage de la méthode acide, nulle à 800° C. mais qui va en augmentant avec la température pour se fixer à 2 % à 950° C.. Elle est due à la solubilité du ferrite dans l'acide.

Dans ce dernier cas, le taux de solubilisation gagnerait environ 8 %.

CHAPITRE V

Décomposition du ferrite par le bisulfate de sodium

Le bisulfate de sodium, si fréquemment employé en analyse pour l'attaque de substances particulièrement réfractaires à l'action des acides forts, peut être envisagé comme une source de gaz sulfurique quand on le décompose par la chaleur.

Il ne sera pas question ici de fusion proprement dite qui nécessiterait une température élevée mais seulement de réaction.

Les essais précédents de destruction du ferrite par malaxage à l'acide suivi de torréfaction semblent indiquer qu'il faut travailler entre 500° et 650° C.. Somme toute, on emploie ici un producteur de gaz SO^3 introduit sous la forme d'un corps solide, alors que dans les essais rappelés il s'agit d'un producteur liquide plus apte à se mélanger avec le ferrite.

Un essai à blanc de calcination du bisulfate dans un courant d'air (50 l./h.) sec et à 525° C. montre qu'après 20 minutes de chauffage, et en opérant sur 8 grammes, la production de gaz sulfurique dans le flacon de sortie du four disparaît, indiquant ainsi que la décomposition est arrêtée.

L'analyse du produit calciné révèle, en effet, qu'il y a 25,5 % d'acidité libre, soluble dans l'eau, exprimée en SO^4H^2 , et celle du bisulfate initial permet de conclure que 13,3 % ont été éliminés par l'air de circulation.

On a calculé d'après la formule de décomposition totale du bisulfate que 240 gr. pouvaient libérer 80 gr. de SO^3 et, sur cette base, on a mélangé : 10 gr. de ferrite F^4 n° 3 avec 8 gr. de bisulfate, quantité théoriquement nécessitée par CuO du ferrite.

On n'a pas tenu compte de la partie de SO^3 susceptible de se fixer en même temps sur Fe^2O^3 .

Les durées des calcinations ont varié de 15 minutes à 45 minutes.

Au défournement, le mélange est imprégné de gaz sulfurique au point que l'humidité ambiante, rapidement absorbée, donne au produit un aspect déliquescant si l'on n'y remédie pas en enfermant la nacelle sous un dessiccateur. Ceci pour la température de 525° C.

Mais à 650° C. et pour une durée de 30 minutes, le produit cal-

ciné est sous forme d'une masse dure, noire, attaquant la porcelaine de la nacelle à laquelle elle adhère. Il est toujours magnétique.

Les dosages ont consisté à dissoudre une pesée de 1 gr. dans l'eau bouillante qui provoque instantanément la prise en masse de la poudre. Il en est de même lorsqu'on fait l'analyse par l'acide à 5 gr./l. SO^4H^2 .

Après l'extraction du cuivre soluble dans l'eau, le résidu est traité par la solution de cyanure pour déterminer CuO . La somme $\text{Cu}(\text{SO}^4\text{Cu}) + \text{Cu}(\text{CuO})$ représente le cuivre récupérable par lessivage acide. En comparant cette somme avec le cuivre soluble acide, on constate un accord satisfaisant, accord qui a été signalé au chapitre « Méthodes d'analyse » (p. 82).

Les taux de solubilisation qui figurent sur le tableau suivant n° 24, à la suite des résultats analytiques, sont calculés à partir de la somme du cuivre soluble eau et KCN .

Les teneurs en sulfates exprimées en SO^4H^2 soluble dans l'eau sont très largement supérieures à celles qui correspondent au cuivre soluble eau. Les quantités de fer soluble étant insignifiantes, il s'en suit que les résidus de calcination renferment un fort excès d'acide sulfurique libre.

L'examen du graphique n° 19 permet de conclure que dès 525°C . pour une durée de chauffage de 30 minutes la solubilisation est importante (89,2 %). Cette durée est nécessaire pour cette température moyennement élevée comme l'indique le taux de 58,5 % pour un temps de 15 minutes à 550°C .

A 600°C ., les taux de sulfatation du cuivre sont du même ordre, la réaction est continue de 15 à 45 minutes et voisine de 82 %.

Le maximum de 96,3 % est atteint à 650°C . pour une durée de chauffage de 30 minutes.

A mesure que la température s'élève, on observe une décroissance nette de ces valeurs, avec un maximum pour la durée de 30 minutes.

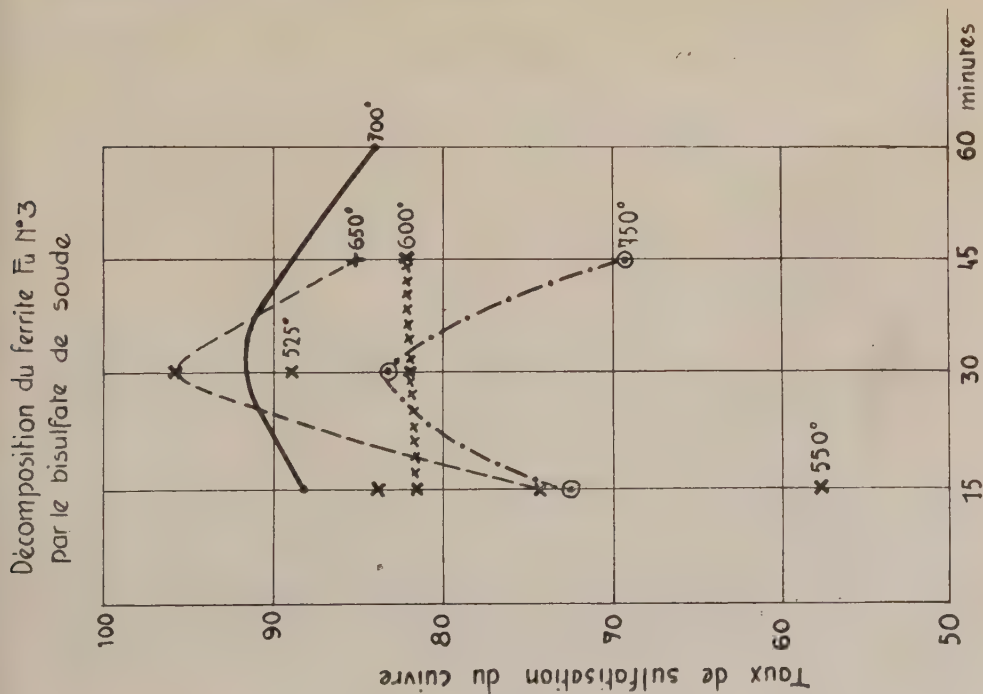
Il est même possible de poursuivre la calcination jusqu'à 750° qui donne, au bout d'une demi-heure, le taux bien acceptable de 83 %. Au-delà, chute brutale de la courbe représentative.

L'action sulfatisante est donc rapide avec le bisulfate. Elle le serait sans doute bien davantage s'il avait été permis de brasser la masse au cours de l'expérience afin de renouveler les surfaces frittées. Ce frittage a lieu presque immédiatement après l'enfournement comme on a pu le constater sur les produits sortis après 15 minutes.

Tableau n° 24

DÉCOMPOSITION DU FERRITE F⁴ N° 3 PAR LE BISULFATE DE SOUDE

mp. °C	Durée	Chang ^t de poids total	SO ⁴ soluble eau %	Cu soluble eau %	Cu sol. KCN %	Total Cu sol eau + Cu sol KCN %	Cu insol. %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Cu soluble acide 5 g./l.	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol. du Cu %
25°	30'	— 5,8	—	10,95	0,90	11,85	1,45	13,30	89,2	11,30	2,10	13,40	89,1
50°	15'	— 13,8	—	7,35	0,60	7,95	5,65	13,60	58,5	7,69	5,96	13,65	58,4
100°	15'	— 8,1	34,77	10,15	0,45	10,60	2,00	13,10	81,00	10,44	2,76	13,20	79,1
—	30'	— 8,0	34,20	9,90	0,90	10,80	2,30	13,10	82,40	10,88	2,22	13,10	83,0
—	45'	— 9,0	34,52	9,90	1,00	10,90	2,10	13,20	82,65	11,72	1,66	13,38	87,8
150°	15'	— 6,5	35,5	8,75	1,10	9,85	3,45	13,30	74,0	10,50	2,70	13,20	74,0
—	30'	— 7,5	31,6	12,60	0,10	12,70	0,50	13,20	96,3	12,60	0,80	13,40	96,1
—	45'	— 8,0	33,7	9,75	1,40	11,15	2,00	13,15	84,8	10,96	2,50	13,46	81,4
200°	15'	— 8,1	35,5	10,55	1,10	11,65	1,60	13,25	87,9	11,66	1,55	13,21	87,9
—	35'	— 8,6	33,35	9,65	2,70	12,35	1,10	13,45	91,8	12,07	1,33	13,40	90,0
—	45'	— 8,0	35,0	10,25	1,30	11,55	1,60	13,15	87,8	11,55	1,55	13,10	87,7
—	60'	— 9,0	33,60	9,60	1,70	11,30	2,10	13,40	84,3	10,77	2,68	13,45	80,0
250°	15'	— 9,0	33,10	9,60	0,70	10,30	2,95	13,25	72,3	10,60	2,58	13,18	80,4
—	30'	— 9,0	34,30	10,25	0,90	11,15	1,25	13,40	83,2	11,17	2,16	13,43	83,1
—	45'	— 9,0	32,33	8,70	0,80	9,50	4,20	13,70	69,4	9,65	4,05	13,70	70,5



CHAPITRE VI

Décomposition par la pyrite

Parmi les adjuvants susceptibles de dégager du gaz sulfureux, on peut aussi considérer certains sulfures métalliques facilement décomposables.

L'idée génératrice de mélanger de la pyrite verte au minerai sulfuré partiellement grillé (pyrite cuivreuse ou matte) sur une sole de four se trouvant à la température choisie pour la réaction a fait l'objet du brevet Ch. GABRIELLI ⁽⁷²⁾ (1910-1911).

Selon cet auteur, l'addition de pyrite verte ou d'un mélange de gaz sulfureux et d'air — cas qui sera examiné au chapitre suivant — provoquerait la sulfatation pratiquement complète du cuivre ; ce qui permettrait, par lessivage, d'atteindre un taux de récupération de 90 à 100 %.

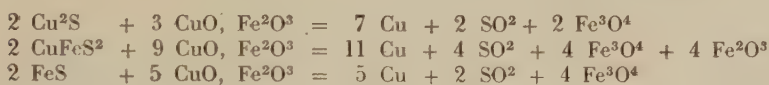
On règle la température pour que les sulfates de fer soient complètement dissociés laissant intact le sulfate de cuivre.

A la suite de GABRIELLI, HANLEY indique, au cours d'une discussion sur la thèse de SWARTZ et KRAUSKOPF ⁽²⁶⁾ les résultats d'un unique essai de décomposition du ferrite de zinc par la pyrite, ajoutée dans la proportion de 4 gr. de pyrite pour 2 gr. de ferrite en grillant à 650° C. pendant 8 heures. Il obtient ainsi la récupération de 44 % du zinc total.

En 1934, BUTLER ⁽⁵¹⁾ utilise les sulfures de cuivre : chalcosite (Cu_2S) et chalcopyrite (CuS, FeS) et le sulfure de fer (FeS) comme agents de réduction d'un ferrite de cuivre préparé par voie humide selon la méthode WARTMAN et THOMPSON.

WARTMAN ⁽⁴⁵⁾ en 1937, reprend le même procédé pour réduire des concentrés de cuivre grillés à haute température (1050-1250° C.). Tous deux cherchent ainsi à obtenir finalement un mélange d'oxyde de fer insoluble et de cuivre métal qui pourra ensuite être dissous par traitement au sulfate ferrique chaud. En faisant varier

le rapport moléculaire ($\frac{\text{sulfure}}{\text{pyrite}}$), BUTLER arrive, en chauffant à 900° C. pendant 45 minutes, à déterminer les 3 réactions suivantes qui concourent toutes à la production du cuivre métallique :



Notre intention n'est pas de pousser la réduction au même degré parce que la présence du cuivre métal est encore une source de difficultés et de perte au lessivage par un acide étendu. Le but est d'obtenir de l'oxyde ferrique, du sulfate de cuivre et, selon la température, un peu de CuO, et du sulfate ferrique par action de pyrite de fer pure : FeS² sur le ferrite de cuivre, réalisant ainsi la réaction :



On a choisi la pyrite de fer comme étant le sulfure métallique industriel le plus facilement décomposable avec l'inquiétude, toutefois, que l'introduction de Fe²O³ ne vienne contrarier la sulfatation escomptée.

D'après la formule posée, il ressort qu'il faut mettre en présence 1 mol. de ferrite pour 2 mol. de pyrite.

La pyrite utilisée renferme :

S total	= 46,14 %
Fe total	= 44,58 %
Gangue	= 0,53 %
O ²	= 8,75 %
	100,00

Le dosage du soufre est fait par voie humide selon la méthode de LUNGE modifiée (Sanfourche) ⁽⁷¹⁾. Il donne tout le soufre : celui du sulfure et celui du sulfate.

La présence de soufre à l'état sulfate (4,38 %) abaisse la teneur soufre sulfure à 41,76 %.

Dans la formule FeS², le rapport : $\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = 0,875$; la teneur calculée d'après le dosage du fer donne un degré de pureté de 82 %

Le ferrite utilisé est celui dénommé F⁴ n° 3 à 21,91 % Cu, pureté = 82,4 %.

Avec ces degrés de pureté, il faut mélanger :

2 gr. de ferrite avec 1 gr. 9 de pyrite

soit environ poids pour poids.

On a fait deux mélanges passés au tamis n° 100 :

l'un 2 gr. ferrite + 4 gr. pyrite
l'autre 2 gr. ferrite + 3 gr. pyrite

Un essai préalable de grillage de la pyrite, dans le même courant d'air sec (50 l./h.) qui sera utilisé dans les expériences suivantes, a été fait à 650° C, température fixée arbitrairement pour servir de base.

Le grillage a porté sur 3 gr. puis 4 gr. de pyrite. Mais étant donné la petite différence entre ces poids, on n'a pas constaté dans le dosage des gaz de sortie du four des écarts sensibles.

Temps	SO ² en queue	Temps	SO ² en queue
15 minutes	3,71 %	15 minutes	3,51 %
30 »	2,21 %	30 »	2,20 %
45 »	1,43 %	45 »	1,50 %
1 heure	0	1 heure	0
Pyrite = 4 gr.		Pyrite = 3 gr.	

Dosages du gaz SO² effectués selon la méthode de REICH, à l'iode

Il faut par conséquent 1 heure pour griller 3 et 4 gr. de cette pyrite en maintenant la température à 650° C.

Le résidu obtenu renferme :

S total (par voie humide) =	1,20 %	1,10 %
Fe =	59,60 %	59,50 %
Perte de poids =	25,2 %	25,1 %
Pour poids initial de pyrite : 4 gr.		3 gr.

Les températures de 450° à 700° C. ont été explorées pour chaque mélange.

Le premier essai a été fait à 650° C. et on a constaté qu'après 35 minutes de chauffage les gaz de queue ne contenaient plus de gaz SO² à l'analyse. Le ferrite a donc ici, joué le rôle de catalyseur de désulfuration puisque la durée du grillage a été diminuée de la moitié.

Par suite, tous les autres essais ont duré 35 minutes et si cette période suffit pour 650° C., on prévoit qu'elle devrait être augmen-

tée pour les températures inférieures et diminuée pour les températures supérieures à 650°. On n'a pas voulu faire intervenir la variable : temps, dans ces essais limités à la recherche de la température optima.

Au défournement, ceux des mélanges calcinés aux basses températures (450 à 550°) sentent légèrement le gaz sulfureux, signe d'une incomplète désulfuration. Les autres ont la couleur rouge de l'oxyde ferrique avec, dans le fond de la nacelle, non renouvelé, quelques bandes noires attribuables au ferrite inaltéré.

Chaque résidu a été analysé de la façon suivante :

Éléments solubles dans l'eau. — 2 gr. traités par de l'eau distillée bouillante dans un bécher, agités et le liquide filtré par décantation. Sur le filtrat, on dose d'abord le sulfate soluble par BaCl_2 . Après séparation du précipité de BaSO_4 , un courant de H_2S est passé à refus dans le liquide. On a le cuivre.

Le filtrat du sulfure dans le liquide est évaporé pour chasser H_2S puis oxydé par NO^3H et traité ensuite par l'ammoniaque.

Le fer est finalement titré, après réduction par le zinc, au permanganate.

Éléments solubles dans KCN. — On recherche surtout CuO par ébullition avec KCN du résidu sur filtre, non soluble dans l'eau, et légèrement calciné pour éliminer le papier. Après une demi-heure d'ébullition douce et repos d'une nuit, on filtre la solution de cyanure qui est décomposée par HCl puis traitée par l'hydrogène sulfurée. On a le cuivre de CuO .

Insoluble. — L'insoluble au traitement précédent, légèrement calciné pour incinérer le filtre, est attaqué par HCl , puis réduit par le bisulfite de soude, et finalement traité par H_2S . On a le cuivre insoluble qui, ajouté à la somme de deux autres dosages de cuivre, donnera le cuivre total.

Sur une prise de 2 gr., on dose également le soufre total (méthode par voie humide) et sur le filtrat du précipité de BaSO_4 , le cuivre qui est le cuivre total. On a ainsi un contrôle du chiffre précédemment obtenu.

Ces deux chiffres ont toujours donné le même nombre avec un écart maximum de 0,10 %.

Les résultats des dosages sont portés sur les tableaux n^{os} 25 et 26 et inscrits sur les graphiques n^{os} 20 et 21.

Tableau n° 25

DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 21,91 % Cu (PURETÉ 82,4 %) PAR PYRITE
1^{er} CAS, 4 GR. PYRITE + 2 GR. FERRITE
PENDANT TEMPS UNIFORME = 35 MINUTES

Temp. °C	SO ² max. ds les gaz de queue %	S sol. eau %	S total %	Sol. du soufre %	Cu sol. eau %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Cu sol. eau + Cu sol. KCN %	Sol. du cuivre %	Fer sol. eau %	Perte de poids %	N° de l'essai
450°	2,05	4,74	16,00	29,6	3,15	2,07	2,13	7,35	5,22	71,2	5,83	3,1	1 a
500°	3,15	5,51	7,87	70,0	4,73	1,62	1,25	7,60	6,35	83,5	4,45	6,0	2 a
555°	3,80	4,45	7,60	58,5	5,67	1,60	0,76	8,03	7,27	90,5	1,15	10,0	3 a
593°	4,08	4,90	6,75	72,5	6,60	0,78	0,50	7,88	7,38	93,6	1,20	8,6	4 a
650°	6,03	4,90	5,75	85,2	6,65	0,55	0,80	8,00	7,20	90,0	1,35	9,3	5 a
700°	6,73	4,74	6,75	70,2	5,40	0,90	1,83	8,13	6,30	77,5	0,51	11,0	6 a

Tableau n° 26

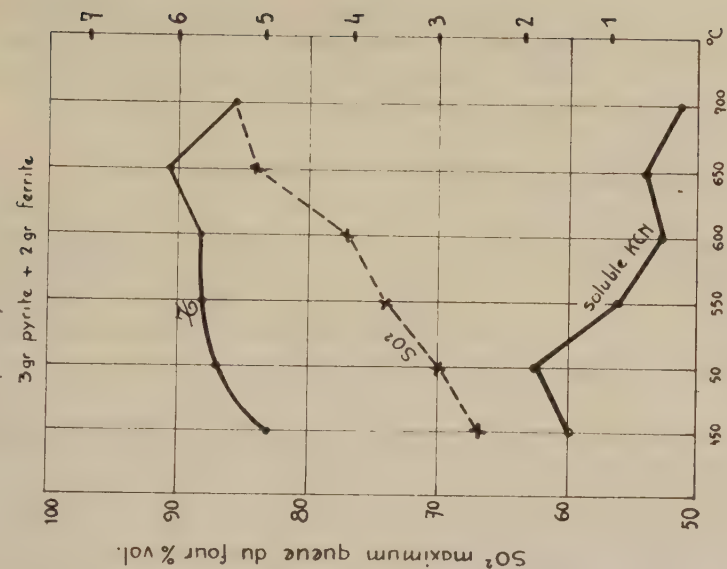
2^{me} CAS, 3 GR. PYRITE + 2 GR. FERRITE
TEMPS UNIFORME = 35 MINUTES

Temp. °C	SO ² max. ds les gaz de queue %	S sol. eau %	S total %	Sol. du soufre %	Cu sol. eau %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Cu sol. eau + Cu sol. KCN %	Sol. du cuivre %	Fer sol. eau %	Perte de poids %	N° de l'essai
450°	2,50	6,82	10,55	64,6	5,94	1,55	1,50	8,99	7,49	83,3	—	1,4	1 b
500°	3,00	5,47	9,10	60,0	6,12	1,85	1,08	9,15	7,97	87,1	3,13	5,0	2 b
550°	3,62	5,23	6,40	81,8	7,47	0,92	1,13	9,52	8,39	88,1	1,87	6,6	3 b
600°	4,01	5,54	5,85	94,6	7,90	0,42	1,10	9,42	8,32	88,2	1,00	6,6	4 b
650°	5,10	5,56	6,00	92,8	7,90	0,62	0,88	9,40	8,52	90,6	0,70	6,6	5 b
700°	5,20	5,49	6,00	91,5	7,63	0,20	1,37	9,20	7,83	85,0	0,67	7,0	6 b

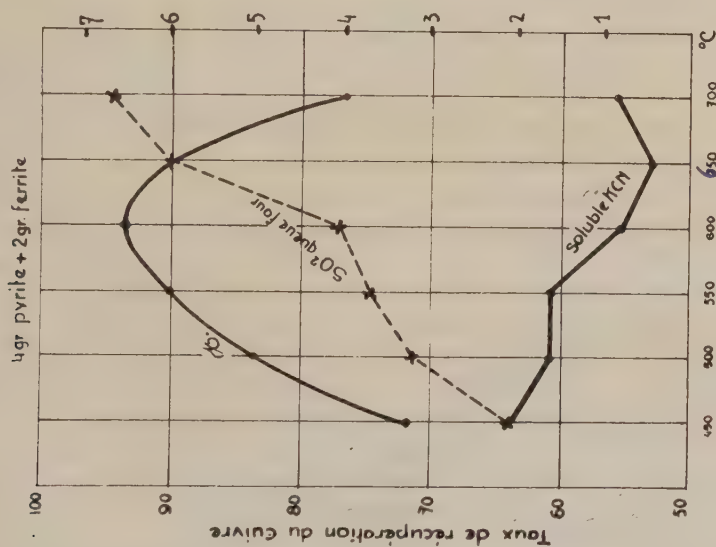
Comme il fallait s'y attendre, on relève un très mauvais grillage à 450° C., plus pour l'essai 1a que pour l'essai 1b qui contient 4 gr. de pyrite au lieu de 3 gr.

Le taux de solubilisation du soufre augmente avec l'élévation de la température avec une anomalie, cependant, pour l'échantillon 3a, anomalie qui ne se retrouve pas dans les dosages du cuivre soluble eau, ni dans la solubilisation du cuivre, qui suivent une allure progressive jusqu'au maximum. On constate également qu'au taux de solubilisation du cuivre le plus faible, donc pour 450° dans le premier cas examiné (4 gr. de pyrite), correspond la teneur la plus

décomposition du ferrite à 21,95% Cu par la pyrite



Graphique 20



Graphique 21

élevée en cuivre sous forme CuO (soluble KCN) ; ce qui permet de conclure que la molécule de ferrite commence par être scindée en CuO et Fe_2O_3 , avant d'être sulfatisée par SO_3 provenant de l'oxydation du SO_2 , soit par le ferrite, soit par Fe_2O_3 en excès dans le ferrite.

Bien entendu, dans cette progression, il ne faut pas faire intervenir l'essai à 700° qui est manifestement la température commen-

çante d'une nouvelle ferritisation bien que l'atmosphère sulfureuse régnant dans le four soit la plus élevée (5,20 à 6,73 % vol.)

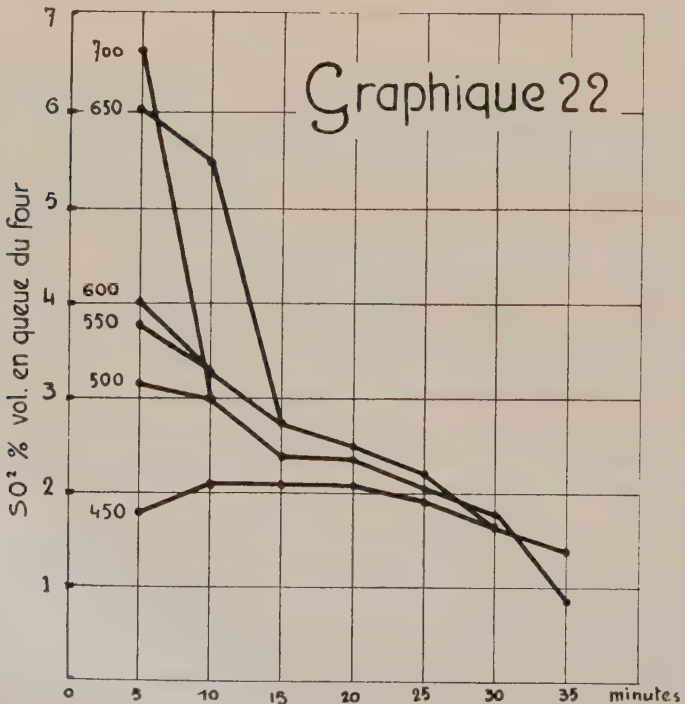
La teneur en cuivre soluble eau est nettement en décroissance à cette température, sans gain notable en cuivre soluble KCN.

Le maximum se déplace avec l'importance de la charge en pyrite. Il est à 650° pour le deuxième cas : charge 3 gr. pyrite bien qu'on puisse étaler ce maximum de 90,6 % aux températures voisines 550° et 500°, qui donnent des taux analogues (88,1 %).

Le maximum est à 600° pour le premier cas : charge 4 gr. pyrite avec 93,6 % s'étalant à 550° et à 650° C.

On peut finalement dire qu'on doit régler la température entre 500° et 650°. Au-delà de 650° la chute est brutale.

Au point de vue grillage du soufre pyriteux, on obtient aux températures ainsi déterminées des taux de S restant de l'ordre de



Graphique des teneurs SO_2 en queue du four en fonction des temps et de la température. mélange 4gr. pyrite + 2gr. ferrite

0,30 ou 0,80 % selon la charge de pyrite considérée, le premier de ces chiffres s'accordant avec la moindre charge.

Ces valeurs sont très acceptables.

On a reproduit sur le graphique 22 l'allure des teneurs en gaz SO^2 en queue du four en fonction du temps pour le mélange 4 gr. pyrite + 2 gr. ferrite.

Evidemment le départ du soufre est d'autant plus rapide que la température est élevée mais la composition moyenne de l'atmosphère du four pendant les essais ressort à peine à 2 ou 3 % val.

On ne peut pas tirer de conclusion sur l'importance de cette tension sulfureuse et il faut attendre les résultats de la décomposition par des teneurs sulfureuses constantes durant tout l'essai.

Cependant, HANLEY, dans sa discussion sur la thèse de SWARTZ (²⁶), pour le ferrite de zinc (p. 489) déclare que la teneur en SO^2 du gaz dégagé par la combustion de la pyrite est, dans le minéral, supérieure à 2 ou 3 fois celle que l'on trouve au-dessus de la couche de minéral. Pour notre expérience, la moyenne au contact du mélange serait de l'ordre, par conséquent, de 6 à 9 %.

La conclusion à tirer de ces expériences est que l'addition de pyrite verte à du ferrite de cuivre détruit environ 90-94 % de ce ferrite pour mettre le cuivre sous une forme récupérable, puisqu'il faut tenir compte que la détermination du cuivre soluble (eau+KCN) donne les mêmes valeurs que celle du cuivre soluble dans un acide à 5 gr./l. de SO^4H^2 .

Il est probable qu'en employant un acide à concentration industrielle (100 gr. SO^4H^2 par litre) la solubilisation eut été complète. On n'a pas fait d'analyse dans ce sens.

Enfin, on s'étonne que HANLEY, pour le ferrite de zinc, ait pu griller 4 gr. de pyrite avec 2 gr. de ferrite à 650° C. pendant 8 heures sans remarquer qu'au bout de 35 minutes ou guère plus, la teneur en gaz SO^2 devenait presque insignifiante. Il est probable que cet auteur ait travaillé dans un four hermétiquement clos, ce qui ne répond pas à notre but.

CHAPITRE VII

Décomposition par le gaz sulfureux

Historique

Les recherches ayant pour but de détruire le ferrite par le gaz sulfureux ont toutes pour unique objectif le ferrite de zinc.

Pour le cuivre, bien que son auteur n'envisage pas la question du ferrite de cuivre, le brevet Charles GABRIELLI (1910-1911) est le seul à proposer l'adjonction d'un mélange de gaz sulfureux et d'oxygène à la place de la pyrite verte. Pour lui, le résultat serait le même et la sulfatation du cuivre de la pyrite grillée serait complète. Il envisage de faire circuler les gaz sortant de la première sole, donc riches en SO^2 , sur l'une des soles inférieures qui sera à la température souhaitée.

En ce qui concerne le zinc, les essais industriels sont précis. Ce sont ceux rapportés par RALSTON ^(a) (1921) à l'usine de Trail B. C. (brevet Mc. Callom et Lee) qui consistent à traiter à 537°C . le résidu zincifère, préalablement lessivé mais renfermant encore 10 % de zinc à l'état de ferrite, par du gaz sulfureux produit par un four à pyrite. Il ne resterait après l'opération que 1 % de zinc insoluble.

Selon RALSTON cette action par SO^2 serait la cause du succès des expériences faites à Hobart où l'on mélangeait du minerai vert au minerai grillé.

DOERNER et OLDRIGHT ^(b), s'appuyant sur les résultats de GUILLISEN et VAN RYSELBERGHE ^(c), pensent également que le ferrite de zinc peut être décomposé par l'action de SO^2 selon la réaction :



(a) RALSTON, Electric deposition and hydrometallurgy of zinc (déjà cité), réf. 21.

(b) DOERNER et OLDRIGHT (R. I. n° 3256-1934).

(c) GUILLISEN et VAN RYSELBERGHE (T. Am. Elec. Soc. Preprint 59-1-1931).

Selon les expériences de HANLEY (a) (1928), l'action du gaz sulfureux à la concentration de 6 % en volume, introduit sur une couche de ferrite de zinc porté à 650° C., avec brassage toutes les dix minutes, est pratiquement nulle pour une durée de 6 heures. Cet auteur pense qu'une concentration élevée (12 à 14 % SO²) serait nécessaire pour réduire le ferrite.

Cette action réductrice est également rapportée par HASTING (b) qui déclare que, pour éviter la formation du ferrite (de zinc), il suffit de laisser dans le résidu 1 % de soufre à l'état sulfure alors que le grillage à mort conduit infailliblement au ferrite.

COOLBAUGH (c) attribue à SO³ plus qu'à SO² la décomposition des ferrites. Certains nécessiteraient à peine de faibles teneurs en SO² alors que d'autres seraient complètement réfractaires dans les mêmes conditions. Par exemple, le ferrite pur ne se décompose pas facilement par SO² ou SO³ même en prolongeant le traitement ; par contre, en incorporant de l'alumine ou de la silice ou encore les deux ensemble sans dépasser au total 2 %, l'action de SO² est instantanée. Il pense que contrairement à notre opinion, le ferrite de cuivre, de formation plus rapide que le ferrite de zinc, se décompose plus facilement.

Enfin, signalons le brevet délivré en 1922 à la compagnie canadienne « The Consolidated Mining and Smelting Cy » d'après lequel le résidu zincifère, après lessivage, est traité par un mélange d'air et de SO², ou un mélange de vapeur d'eau, d'oxygène et de gaz sulfureux à 650° C. en présence d'un catalyseur (oxyde ferrique), qui permettrait de récupérer 99,2 % de zinc insoluble se trouvant sous forme ferrite ou silicate et spinelle.

Essai dans 4 % SO² sans brassage

On s'est proposé d'examiner l'action d'une concentration sulfureuse fixée à 4 % en vol. avec le même débit total du mélange air + sulfureux que dans tous les essais précédents, c'est-à-dire 50 litres/heure.

Le ferrite en expérience est celui soumis aux essais rapportés aux chapitres précédents : F⁴ n° 3 à 21,91 % de cuivre, pureté 82,4 %.

4 gr. placés dans une nacelle de 150 mm de longueur, étalés

(a) Voir réf. 26, discussion p. 489.

(b) Voir réf. 26, discussion p. 490.

(c) Voir réf. 26, discussion p. 491.

sur une mince épaisseur (2 à 3 mm) ont été portés au four électrique n° 1 à des températures allant de 400° C. à 850° C.

Le gaz sulfureux est fourni par un siphon d'anhydride liquide qui, au moyen de robinets de réglage, traverse d'abord un débitmètre à capillaire construit au laboratoire. Cet appareil n'est pas étalonné pour donner le débit mais seulement pour servir d'indicateur qualitatif. Un dosage préliminaire à l'essai permet de repérer la dénivellation du liquide du fluxmètre, en l'occurrence de l'huile de vaseline saturée de SO^2 qu'il faudra maintenir pour avoir dans le mélange introduit dans le four la teneur en SO^2 souhaitée.

Le gaz passe ensuite dans deux flacons mélangeurs remplis de débris de ponce et de silex, placés en série et qui reçoivent également l'air préalablement desséché provenant du tube d'air comprimé. Le mélange est à nouveau desséché par barbotage dans deux flacons en série contenant de l'acide sulfurique à 66° Bé, puis il traverse le débitmètre général indiquant le volume horaire entrant dans le four. Un dispositif de prélèvement à l'entrée et à la sortie du four permet de faire les dosages en tête et en queue du four. Dosages à l'iode, selon la méthode REICH.

Les nacelles sont enfournées seulement lorsque la température fixée est atteinte. Elles sont retirées rapidement à la fin de l'essai pour être placées sous dessiccateur à chlorure de calcium.

On a déterminé le changement de poids qui va en augmentant avec la température jusqu'à une limite qui se situe à 800° C.

Les dosages ont porté sur 1 gr. pour l'analyse des éléments solubles dans l'eau chaude : SO^4 , Fe, Cu.

Après extraction aqueuse, le résidu, légèrement calciné pour incinérer le papier filtre, est analysé par la solution de cyanure de sodium ou de potassium qui donne CuO et l'insoluble est attaqué par HCl pour dosage du cuivre insoluble qui est celui du ferrite non décomposé.

D'autre part, 1 gr. est mis en digestion à la température du laboratoire dans l'acide à 100 gr. SO^4H^2 par litre avec durée de contact de 3 jours.

On dose le cuivre soluble, puis le fer soluble, enfin le cuivre non solubilisé qui est celui du ferrite.

Les résultats analytiques sont portés sur le tableau n° 27 et on a tracé le graphique correspondant (graph. n° 23).

On constate au cours des essais, une chute dans les teneurs en SO^2 entre l'entrée et la sortie du four. Cette chute est de l'ordre de

0,50 à 0,80 % pour les températures basses, de 400° à 550° C. ; plus élevée ensuite à mesure que la température s'élève pour atteindre environ 1,2 % à 850° C.. En même temps, on aperçoit d'épaisses fumées sulfuriques en queue du four.

Au défournement, aux essais faits à 700° et 750° C., le ferrite a perdu une partie de sa teinte noire ; il est devenu rougeâtre, moins cependant que le mélange initial de Fe^2O^3 et CuO .

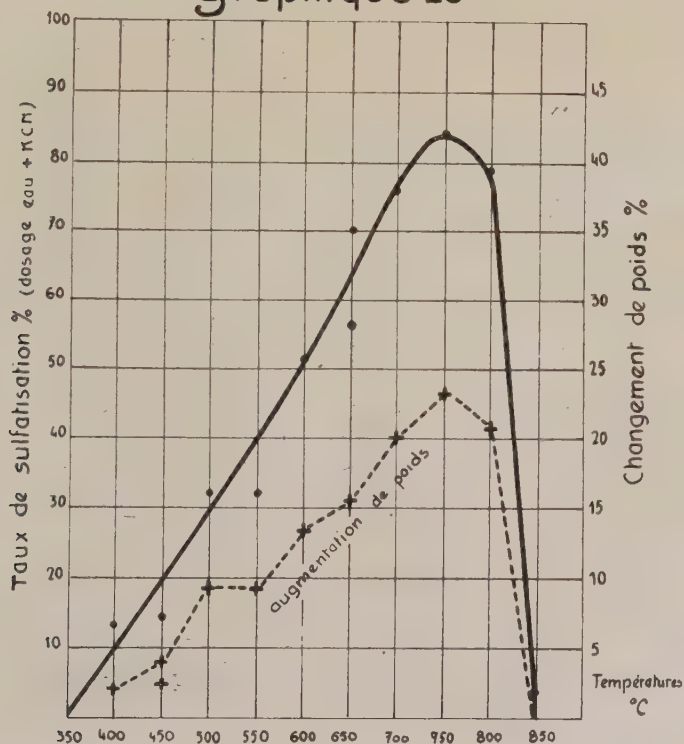
Cette observation laisse croire que le but est atteint, ce que confirme l'analyse et l'allure de la courbe construite avec les taux de sulfatation d'après dosages au cyanure + eau.

Peu d'écart entre ces dosages et ceux par l'acide à 100 gr./l.

On observe la correspondance entre l'augmentation de poids par fixation du soufre sous forme sulfate soluble eau et le taux de sulfatation.

Le maximum de 84 % est atteint pour la température de 750° C.. A 800° même, le taux de 79 % est très acceptable ; mais au-delà, il n'y a plus aucune réaction sulfatisante : 3,2 % du cuivre total se trouvent engagés sous forme de CuO libre, solubilisable par le réactif.

Graphique 23



Cette température de 750° C. est voisine de celle reconnue la plus convenable à l'action catalytique de l'oxyde en vue de la production de SO³ à partir du gaz sulfureux.

En effet, le procédé de la Verein Chemischer Fabriken à Mannheim, préconisait en 1898 la température de 700° C. ou une température voisine.

Tableau n° 27
DÉCOMPOSITION DU FERRITE F⁴ N° 3 A 21,91 % Cu
PAR UN COURANT D'AIR SULFUREUX A 4 % SO² PENDANT 1 HEURE
(DÉBIT 50 L./H.)

Temp. °C	Chang ^t de poids %	SO ⁴ H ² des Sulfates soluble eau %	Cu soluble eau %	Cu soluble KCN %	Total Cu sol. eau + KCN %	Cuivre insol. %	Cuivre total %	Sol. du cuivre %	Fer soluble eau %	Cuivre soluble acide %	Cuivre insol. acide %	Cuivre total %	Sol. du cuivre dans acide %	Fe soluble acide %
400°	+ 3,5	4,70	1,80	0,75	2,55	18,15	20,70	12,30	2,16	3,05	17,65	20,70	14,7	5,94
450°	+ 4,25	5,37	2,80	0,15	2,95	17,75	20,70	14,20	0,70	3,45	17,20	20,65	16,7	4,48
500°	+ 9,5	10,33	5,75	0,80	6,55	13,55	20,10	32,60	0,70	7,15	13,05	20,20	35,4	6,48
550°	+ 9,0	9,91	5,90	0,40	6,30	13,40	19,70	32,0	1,83	7,25	12,35	19,60	36,9	10,78
600°	+ 13,5	14,32	8,60	0,85	9,45	8,80	18,25	51,6	2,70	9,25	9,35	18,60	49,7	2,81
650°	+ 15,5	16,20	9,15	1,10	10,25	8,65	18,90	54,3	1,58	10,85	8,05	18,90	57,4	11,18
700°	+ 20,0	23,56	11,45	2,40	13,85	4,60	18,45	75,0	2,05	13,65	4,80	18,45	73,9	4,37
750°	+ 23,5	18,14	13,80	1,25	15,05	2,90	17,95	83,9	0,97	15,20	2,90	18,10	84,0	6,31
800°	+ 21,0	21,92	13,10	1,40	14,50	3,85	18,35	79,0	1,08	14,00	4,50	18,50	75,6	3,83
850°	0	0,63	0	0,70	0,70	20,80	21,50	3,2	0	2,05	19,55	21,60	9,5	1,30

Action d'une concentration sulfureuse plus élevée

On a substitué au mélange à 4 % SO^2 une concentration de 12 % SO^2 , sans brassage, pendant la même durée d'une heure pour les températures optima et voisine 700° C. et 750° C.

Aux températures de 600° et au-dessus, le produit accuse un frittage très accentué. La chute de la teneur en SO^2 entre l'entrée et la sortie est de l'ordre de 3,7 %.

Les résultats sont les suivants :

$$\text{SO}^2 = 12 \%$$

temp. °C	SO^4H^2 soluble eau sulfate et libre)	Cu sol. eau %	Cu sol. KCN %	Total Cu sol. eau + sol. KCN %	Cu insol %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Fer sol. eau %	Cu sol. acide 100 gr/l. %	Cu insol acide %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Chang ^t de poids %
700°	22,30	12,75	1,25	14,00	3,75	17,75	78,8	0	14,55	3,40	17,95	81,1	+ 23
750°	25,07	14,80	0,90	15,70	1,75	17,45	89,9	0	15,25	2,35	17,60	86,6	+ 25

Ainsi, en comparant avec les résultats du tableau n° 27, aux températures de 700° et 750°, l'augmentation de la concentration sulfureuse, tout en confirmant l'optimum de température : 750° C., permet d'atteindre un taux de solubilisation de 90 %.

La quantité de cuivre sulfaté, entièrement soluble dans l'eau chaude, sans donner lieu à la moindre hydrolyse des sels ferriques qui sont absents, est assez importante. Elle s'élève à 85 % du cuivre total ; le complément à 90 % étant récupérable par traitement au cyanure ou par l'acide à 5 gr./l. d' SO^4H^2 .

Le gain réalisé, en portant à 12 % l'atmosphère sulfureuse initialement réglée à 4 % SO^2 , est de l'ordre de 6 % sur le taux de sulfatation, sans aucun brassage.

Nous verrons plus loin le rôle bienfaisant du concassage effectué au milieu de la période du traitement sulfureux dont la conséquence est de durcir le ferrite par fixation de SO^3 et sulfatation.

Ce durcissement est d'ailleurs fonction de la richesse en SO^2 % gaz.

Examen d'un ferrite préparé à température très élevée

Cherchant à compléter l'étude dans un courant gazeux à 12 % SO^2 amorcée avec les deux températures de 700° et 750° C. dont il vient d'être question, et ne disposant plus de ferrite préparé à 950° C.

nous avons travaillé sur une préparation faite à 1.050° C. en respectant la composition initiale : $2 \text{ CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Nous avons constaté d'abord que l'épuisement de l'excès de CuO par la solution de cyanure alcalin était plus laborieux. Alors qu'après un seul traitement, le premier ferrite (préparé à 950° C. — ferrite : F⁴ n° 3) est entièrement purifié, il a fallu pour ce ferrite (ferrite : F⁴ n° 4) quatre extractions successives. On a ainsi obtenu un produit renfermant Cu % = 24,00 soit 90,4 % de pureté.

Nous pensions pouvoir intégrer dans le tableau analytique n° 28 les deux résultats obtenus à 700 et 750° C. avec 12 % SO², mais en présence des écarts observés pour les autres températures examinées, par exemple 500°, 600° et 850° C., il nous a été nécessaire de refaire les expériences complètes à 700° et 750° C.

Les résultats analytiques sont portés sur le tableau n° 28 et inscrits sur le graphique n° 24 (pp. 157 et 158).

Ils indiquent nettement une moindre sulfatation que le ferrite F⁴ n° 3 aux deux températures examinées dans un courant gazeux à 12 % SO², soit 700° et 750° C.

L'optimum de température pour ce ferrite se place à 800° C. avec un taux de récupération de 72,6 %.

A ce décalage du maximum correspond, pour la température de 850° C., un taux plus important que dans le cas du mélange à 4 % SO². Il est, en effet, de 22 % au lieu de 3,2 %.

Il a paru alors nécessaire de faire l'examen plus complet de ce ferrite en procédant au raffinage dans une atmosphère à 4 % SO², sans brassage.

Les essais avec brassage viendront à la suite.

Les résultats obtenus dans un gaz à 4 % SO² sont inscrits dans le tableau n° 29 et portés sur le graphique n° 24.

On constate ainsi que le maximum se place encore à 750° C. avec un taux de récupération voisin de 66 %.

Dans l'ensemble, peu de différence entre les deux courbes représentatives 4 % et 12 % SO² jusqu'à 750°, mais au-delà, à 800° C. chute brutale, indiquant alors qu'une forte concentration sulfureuse est nécessaire.

On conclut que la température de préparation du ferrite influence énormément l'allure de sa décomposition par un courant de gaz sulfureux. Il est d'autant plus réfractaire à l'action sulfureuse que la température à laquelle il a été préparé est élevée.

**DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 24 % Cu, PRÉPARÉ A 1.050° C. PAR UN COURANT GAZEUX
A 12 % SO² PENDANT 1 HEURE ET SANS BRASSAGE**

Temp. °C	Chang ^t de poids %	SO ⁴ H ² des Sulfates %	Cu sol. eau %	Cu soluble KCN %	Total = Cu sol. eau + Cu sol. KCN %	Cu insol. %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Fe soluble eau %	Cu soluble acide 100 gr/l %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Fe soluble acide %
400°	+	2,27	1,10	1,05	2,15	21,45	23,60	9,12	0,90	4,00	19,55	23,55	16,9	5,95
500°	2,0	6,65	3,40	0,75	4,15	18,35	22,50	18,40	0,80	4,60	18,30	22,90	20,1	17,4
600°	5,25	9,62	5,35	1,15	6,50	15,60	22,10	29,5	0,70	7,25	14,95	22,20	32,65	10,8
700°	8,4	14,61	8,95	0,80	9,75	10,45	20,20	48,3	1,25	11,25	8,85	20,10	56,0	6,1
750°	17,0	17,26	10,10	2,15	12,25	8,30	20,55	59,5	1,10	12,40	8,30	20,70	59,9	5,05
800°	21,2	21,25	12,45	2,00	14,45	5,45	19,90	72,6	0,48	14,50	5,40	19,90	72,8	2,48
850°	3,1	2,35	1,05	4,15	5,20	18,40	23,60	22,0	traces	5,55	18,45	23,40	23,7	0,48

Tableau n° 29

**DÉCOMPOSITION DU FERRITE A 24 % Cu, PRÉPARÉ A 1.050° C. PAR UN COURANT GAZEUX
A 4 % SO² PENDANT 1 HEURE ET SANS BRASSAGE**

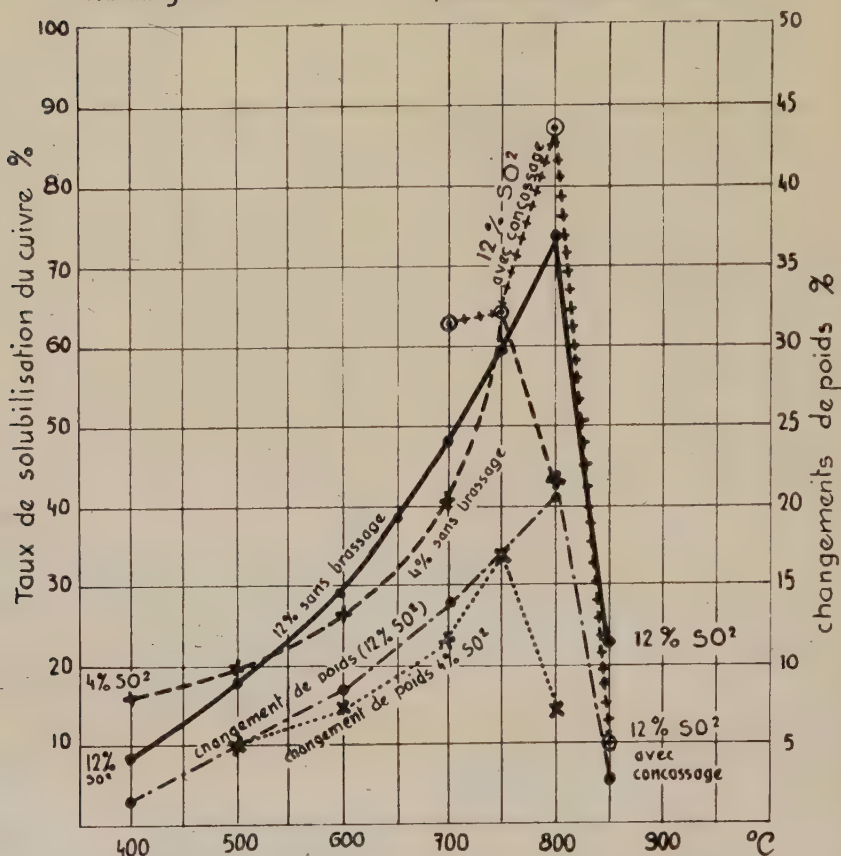
Temp. °C	Chang ^t de poids %	SO ⁴ H ² des Sulfates %	Cu soluble eau %	Cu sol. KCN %	Total = Cu sol. eau + Cu sol. KCN %	Cu insol. %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Fe soluble eau %	Cu soluble acide 100 gr/l %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol. du cuivre %
400°	+	2,48	1,75	2,31	4,06	19,79	23,85	17,0	0,90	4,15	19,60	23,75	17,5
500°	2,1	4,95	2,65	1,90	4,55	18,25	22,80	19,9	0,80	4,60	18,15	22,75	20,2
600°	5,5	8,95	5,25	0,65	5,90	16,10	22,00	26,8	0,70	7,05	15,05	22,10	31,8
700°	7,9	13,44	7,15	1,60	8,75	12,65	21,40	40,8	0,90	10,40	10,85	21,25	49,4
750°	12,9	17,47	10,85	2,70	13,55	7,00	20,55	65,9	0,80	12,75	7,85	20,60	61,9
800°	17,0	8,23	4,75	5,07	9,82	12,68	22,50	43,65	traces	9,75	12,85	22,60	43,2

Dans un courant gazeux à 4 % SO², les taux de récupération sont pour les deux ferrites examinés :

84 % pour celui préparé à 950° C. à 750° C.
66 % pour celui préparé à 1050° C. à 750° C.

Graphique 24

Décomposition du ferrite à 24% Cu, préparé à 1050 °C, par un courant gazeux à 4% et à 12% SO_2 pendant 1 heure sans brassage.



Dans un courant gazeux à 12 % SO_2 et pour un même débit total du mélange, on obtient respectivement :

90 % pour celui préparé à 950° C. à 750° C.
72,6 % pour celui préparé à 1050° C. à 800° C.

Influence du brassage

Le frittage accentué que présentent les produits sortis du four, après traitement sulfureux, s'oppose à la diffusion du SO_2 à l'intérieur de la couche. Il est possible d'y remédier par un brassage qui consiste dans l'essai de laboratoire, à broyer à la spatule le ferrite après un séjour d'une heure et de continuer le chauffage pendant

1 heure de plus. Au dernier défournement, la masse n'est plus frittée. Elle a conservé l'aspect souple que lui a donné le broyage.

A. — Le premier ferrite (950° C.), traité à sa température optima de décomposition par un courant gazeux à 12 % SO², c'est-à-dire à 750° C., a donné les résultats encourageants ci-dessous :

B. — Le deuxième ferrite (1.050° C.) examiné de la même façon d'abord dans un courant à 4 % SO² puis dans un mélange à 12 % SO² pendant 2 heures par conséquent, a donné :

FERRITE A TRAITÉ A 750° C. PAR COURANT D'AIR A 12 % SO²
AVEC BRASSAGE UNE HEURE APRÈS L'ENFOURNEMENT

Durée totale	Chang ^t de poids	SO ⁴ H ² soluble eau %	Cu soluble eau %	Cu soluble KCN %	Total des 2 résult. préc. %	Cu insol. %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Fer soluble eau %	Cu soluble acide à 10 %	Cu insol. acide %	Cu total %	So.l du cuivre %
2 h.	+ 27 %	30,32	16,40	0,30	16,70	0,55	17,25	96,8	1,30	16,75	0,50	17,25	97,10

FERRITE B TRAITÉ PAR COURANT D'AIR A 4 ET A 12 % SO²
AVEC BRASSAGE UNE HEURE APRÈS L'ENFOURNEMENT

Temp. °C	Chang ^t de poids	SO ⁴ H ² soluble eau sulfate %	Cu soluble eau %	Cu soluble KCN %	Total des 2 résult. préc. %	Cu insol. %	Cu total %	Sol. du cuivre %	Fer soluble eau %	Cu Sol. acide à 10 %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol. du cuivre %
à 4 %	+ 11,0	7,98	3,05	12,10	15,15	6,55	21,70	70,00	traces	16,60	5,05	21,65	76,8
à 12 %													
700°	13,0	17,81	10,50	2,55	13,05	7,75	20,80	62,6	1,35	13,50	7,40	20,95	64,5
750°	20,0	20,00	11,90	0,85	12,75	7,35	20,10	63,3	1,75	14,70	5,35	20,05	73,3
800°	26,0	23,90	14,35	2,60	16,95	2,35	19,30	87,9	0,75	17,95	1,40	19,35	92,8
850°	1,0	0,92	0,35	2,10	2,45	21,35	23,80	10,3	0,20	3,65	19,95	23,60	15,5

Le brassage améliore très sensiblement le taux de récupération du cuivre.

Le taux de 90 % réalisé à 750° pendant 1 heure dans une atmosphère à 12 % SO^2 pour le premier ferrite, passe ainsi à 97 %. Plus des 98 % du cuivre soluble dans l'eau et le cyanure sont solubles dans l'eau chaude.

Pour le second ferrite, le taux de 72,60 % à 800° C passe ainsi à 88 % du cuivre récupérable sont solubles dans l'eau chaude.

Dans une atmosphère à 4 % SO^2 , le concassage permet de passer de 43,6 % à 70 % à 800° C.

Il aurait été instructif de soumettre aux mêmes essais de concassage le ferrite préparé à 950° C. pour comparer le gain réalisé dans une atmosphère à 4 % SO^2 . Mais, comme nous disions précédemment, notre échantillon a été épuisé et nous n'avons pas pu faire cette recherche.

Quoi qu'il en soit, les résultats nombreux obtenus démontrent nettement le rôle bienfaisant du concassage et de la forte concentration sulfureuse.

Les changements de poids par leur progression ascendante sont les premiers indices de la fixation de SO^3 qui favorise la dissolution du cuivre pendant le traitement analytique par l'eau.

On peut établir approximativement le bilan du gaz SO^2 .

En effet, un essai d'une heure au débit de 50 litres/heure d'un mélange à 4 % SO^2 met en œuvre 2 litres de SO^2 , soit environ 5 gr. 4 SO^2 susceptibles de sulfatiser le même poids du cuivre, puisque SO^2 (=64) correspond à Cu (=63,57).

Or, dans 4 gr. de ferrite, il n'y a que 0 gr. 876 de cuivre. La quantité de SO^2 introduite serait de l'ordre de 6 fois la quantité calculée en supposant qu'elle soit entièrement transformée en SO^3 , ce qui n'est pas le cas puisque le contrôle de la teneur des gaz à la sortie donne des écarts de 1,2 % seulement avec la teneur des gaz à l'entrée. Il est permis de croire que la sulfatation du cuivre se fait grâce à SO^3 formé dans le four puisque l'on trouve de fortes proportions de SO^3 soluble eau directement liées aux teneurs les plus élevées en cuivre soluble eau.

La réaction est donc bien une réaction sulfatisante et non pas seulement une réaction de dissociation en Fe^2O^3 et CuO soluble KCN .

Lorsqu'on utilise une concentration sulfureuse égale à 12 % pour le même poids de cuivre en expérience (0 gr. 876), il y a 18 fois la quantité de SO^2 calculée pour ce cuivre, en supposant au

surplus que l'oxyde ferrique se sulfatise mal, ce que les analyses du fer soluble eau confirment.

Nous pensons que la forte concentration sulfureuse est une nécessité, du moins jusqu'à une certaine température puisqu'au-delà de 800° C., l'insufflation du mélange sulfureux ne décompose plus que très irrégulièrement le ferrite.

*ETUDE DE LA FERRITISATION DU MELANGE $2\text{CuO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$
EN PRESENCE DE SO^2 A DIVERSES CONCENTRATIONS*

Après avoir examiné le cas de la décomposition du ferrite de cuivre formé à 950° C., il convient d'étudier comment peut se produire le ferrite lorsque les deux oxydes qui le constituent sont placés dans une atmosphère sulfureuse.

Il s'agit par conséquent de répéter les essais exposés à la page 95 mais en incorporant au volume total gazeux introduit dans le four des quantités croissantes de gaz sulfureux pour que les mélanges dosent : 2 %, 4 %, 8 %, 12 % SO^2 avec un débit total de 50 l./h.

Le mélange $2\text{CuO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$ a été seul étudié à fond à toutes températures de 800° jusqu'à 950° C.. On n'a pas cherché à vérifier ce que donnait la température de 750° C., qui est la température commençante de la ferritisation, parce que les résultats à 800° C. ont démontré que l'action du gaz SO^2 évitait la ferritisation.

Le cas n'est pas exactement identique au cas précédent de décomposition du ferrite, puisqu'à 800° C., l'action du gaz SO^2 sur un ferrite formé à l'avance est complètement nulle.

Des charges de 6 grammes du mélange examiné et renfermant :

Cu total = 39,60 %

Fe total = 36,30 %

donc avec léger excès Fe^2O^3 , ont été portées à diverses températures : 800°, 850°, 900°, 950° C., pendant des temps variables : 1 h., 2 h. et 3 h., le four étant parcouru par le mélange air + sulfureux.

Aucun brassage n'a été fait afin de mieux comparer avec les résultats du tableau qui figure à la page 100 (essais dans l'air pur).

Les dosages ont été développés. On a déterminé le cuivre soluble dans l'acide à 100 gr./l. de SO^4H^2 qui est l'acide du lessivage industriel dans les conditions suivantes qui sont rappelées : 1 gr. de matière en contact avec 250^{cc} d'acide en question, pendant 4

jours. Dosage du cuivre soluble par électrolyse, puis sur l'insoluble, dosage du cuivre insoluble après dissolution dans HCl et séparation par le sulfure de cuivre, enfin, électrolyse.

Dans tous les cas, sauf pour les échantillons numérotés de 1 à 12, on a déterminé la quantité de fer soluble dans l'acide.

Les résultats sont consignés dans les tableaux n^{os} 30, 31, 32 et 33 et inscrits sur les graphiques n^{os} 25, 26, 27, 28, 29.

On constate que l'augmentation de poids est toujours supérieure dans les essais effectués à 800° C. où elle s'accroît avec l'élévation de la concentration sulfureuse.

Cette augmentation ne peut correspondre qu'à la fixation de SO³. On le démontre en faisant le dosage des éléments solubles dans l'eau, puis solubles dans KCN, enfin les insolubles sur les échantillons n^{os} 38 et 39 qui accusent des différences de poids très élevées : 33 % et 33,25 % et qui correspondent au séjour de 2 h. et 3 h. à 800° C. dans une atmosphère à 12 % SO².

On trouve ainsi :

12 % SO ²	Ech ^{on} n° 38, 800°, 2 h., augm. poids = 33,25 %	SO ⁴ H ²	Cu sol eau	Cu sol KCN	Cu total	Fe sol
		% des Sulfates et libre	%	%	%	%
		27,84	17,35	11,95	29,50	
			29,30 %			
		%	%	%	%	
	Ech ^{on} n° 39, 800°, 3 h., augm. poids = 33,00 %	29,73	18,45	11,05	29,65	
			29,50 %			

A l'élévation de l'acide sulfurique soluble dans l'eau correspond la plus forte teneur de cuivre soluble eau.

Dans les deux cas, la quantité de Cu sol. eau, par rapport au cuivre solubilisé qui est la somme (eau + KCN), est respectivement 59,1 % et 62,5 % et elle est de 58,8 % et 62,2 % par rapport au cuivre total.

Influence d'une prolongation de durée à 800° C. et avec 12 % SO²

Il est logique de penser qu'en prolongeant la durée du séjour dans le four, dans les mêmes conditions, on arriverait à sulfatiser, au sens propre du terme, tout le cuivre.

C'est ce qu'on a cherché à faire en portant la durée à 6 h. dans un mélange à 12 % SO² et à 800° C.

On a obtenu une augmentation de poids de 41,0 % après 5 heures et 44 % après 6 heures. Ces chiffres sont significatifs d'une augmentation de solubilisation.

Les dosages effectués sur l'échantillon après 6 heures de séjour sont les suivants :

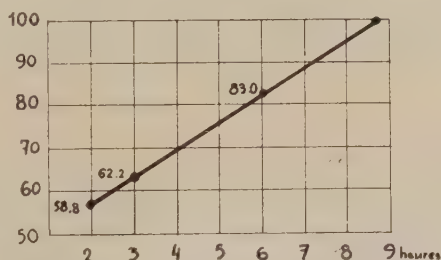
800° — 6 h. — 12 % SO²

Augm. de poids	Cu sol. eau %	Cu sol. KCN %	Cu insol. %	Cu total %	Sol ^{on} eau + KCN %	Cu sol. acide 100 g/l	Cu insol. %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %
% 44	22,85	4,65	0	27,50	100	27,40	0	27,40	100
	27,50		Fe sol. eau = néant SO ⁴ H ² = 36,62 %						

Ainsi donc, la sulfatation du cuivre (cuivre soluble eau) subit bien une augmentation en passant à 83 % Cu total. Elle n'est pas cependant égale à 100 %.

Graphique 30

Sulfatation du Cu
(Cu sol eau/Cu total) dans
atmosphère à 12% SO²
à 800°
en fonction du temps



En extrapolant sur le graphique n° 30 on s'aperçoit qu'il aurait fallu prolonger le séjour dans le four jusqu'à concurrence de 8 h. $\frac{1}{2}$ ou 9 h. pour réaliser la sulfatation complète du cuivre à 800° C.. Ce résultat mérite d'être retenu.

En examinant les chiffres des tableaux 30, 31, 32 et 33 et les graphiques représentatifs on est conduit aux conclusions suivantes :

— Il y a une relation entre la concentration sulfureuse, la température et la durée du séjour à cette température.

a) Une concentration élevée est seule recommandable à 800° C., avec 8 et 12 % SO² pour empêcher la ferritisation du mélange d'oxydes quelle que soit la durée du chauffage (1 ou 3 h.). Les taux de solubilisation de 99,3 % et 99,5 % indiquent l'absence de ferritisation.

Tableau n° 30

ETUDE DE LA FERRITISATION DU MÉLANGE : $2 \text{ CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
DANS UNE ATMOSPHÈRE SULFUREUSE A 2 % (50 l./h.)

Temp.	Durée Hres	Chang ^t de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Cu sol. acide 100 g/l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Fe sol. acide %	N° de l'essai
800°	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
—	2	+ 6,70	36,30	0,90	37,20	97,5	36,55	0,60	37,15	98,3	—	2
—	3	+10,00	34,70	1,40	36,10	96,0	36,10	0,10	36,20	99,7	—	3
850°	1	—0,30	33,15	6,05	39,20	84,9	35,55	3,60	39,15	87,6	—	4
—	2	—0,10	35,55	3,75	39,30	90,5	36,40	2,95	39,35	92,60	—	5
—	3	+ 0,10	33,55	5,75	39,30	85,4	35,55	3,75	39,30	90,5	—	6
900°	1	0	33,40	5,85	39,25	85,0	35,40	3,90	39,30	90,0	—	7
—	2	0	33,35	5,80	39,15	85,2	33,51	5,69	39,20	85,5	—	8
—	3	0	29,67	9,43	39,10	75,9	31,86	7,34	39,20	81,3	—	9
950°	1	0	27,87	11,23	39,10	71,3	30,70	8,50	39,20	78,3	—	10
—	2	0	24,95	14,10	39,05	63,9	28,10	11,05	39,15	72,3	—	11
—	3	0	24,11	15,04	39,15	62,1	28,90	10,25	39,15	73,8	—	12

Tableau n° 31

DANS UNE ATMOSPHÈRE SULFUREUSE A 4 % SO_2 (50 l./h.)

Temp.	Durée Hres	Chang ^t de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Cu sol. acide 100g/l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} du Cu %	Fe sol. acide %	N° de l'essai
Initial			39,60		39,60							
800°	1	+ 13,5	34,65	0,35	35,00	99,0	34,95	0	34,95	100	1,40	13
—	2	+ 13,5	34,00	0,90	34,90	97,4	34,30	0,60	34,90	98,2	4,10	14
—	3	+ 17,0	33,70	0,20	33,90	99,4	33,60	0,25	33,85	99,2	1,80	15
850°	1	—	33,95	4,10	38,05	89,3	35,35	2,50	37,95	93,1	5,50	16
—	2	+ 1,0	31,40	7,70	39,10	80,3	33,45	5,65	39,10	85,5	9,00	17
—	3	0	31,45	8,20	39,65	79,3	34,20	5,35	39,55	86,4	9,00	18
900°	1	0	30,55	9,05	39,60	77,0	31,85	7,70	39,55	80,5	6,75	19
—	2	—2,00	31,35	9,55	40,90	76,8	33,20	7,75	40,95	81,0	4,30	20
—	3	—0,11	29,90	9,85	39,75	75,2	31,20	8,50	39,70	78,6	5,05	21
950°	1	—0,50	27,70	11,95	39,65	69,9	29,90	9,65	39,55	75,5	9,40	22
—	2	—	25,55	13,80	39,35	64,8	27,35	11,95	39,30	69,5	6,30	23
—	3	0	26,60	13,00	39,60	67,1	28,70	11,00	39,70	72,2	5,83	24

Tableau n° 32

ETUDE DE LA FERRITISATION DU MÉLANGE : $2 \text{ CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
DANS UNE ATMOSPHÈRE SULFUREUSE A 8 % SO^2 (50 l./h.)

Temp.	Durée Hres	Changt de poids %	Cu sol.	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Cu sol. acide 100 g/l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Fer sol. acide %	N° de l'essai
Initial					39,60							
800°	1	+ 15,75	34,05	0,20	34,25	99,3	34,00	0,10	34,10	99,7	1,90	25
—	2	+ 21,8	32,30	0,20	32,50	99,3	32,35	0,15	32,50	99,5	1,90	26
—	3	+ 20,5	32,10	0,30	32,40	99,0	32,60	0,20	32,80	99,3	1,90	27
850°	1	+ 11,6	32,05	3,25	35,30	90,8	33,35	2,30	35,65	93,5	4,20	28
—	2	+ 11,0	29,55	5,50	35,05	84,3	30,95	4,10	35,05	88,3	6,65	29
—	3	+ 15,0	28,35	5,85	34,20	82,8	29,80	4,60	34,40	86,6	7,35	30
900°	1	+ 0,90	27,86	11,39	39,25	71,0	30,65	8,60	39,25	78,1	6,95	31
—	2	+ 1,00	30,15	9,05	39,20	76,9	31,40	7,80	39,20	80,1	7,50	32
—	3	+ 1,70	26,05	12,85	38,90	66,9	29,45	9,45	38,90	75,7	8,50	33
950°	1	+ 2,40	26,85	11,50	38,35	69,3	29,65	9,00	38,65	76,5	6,40	34
—	2	+ 1,50	23,40	15,60	39,00	60,1	26,80	12,20	39,00	68,8	9,15	35
—	3	+ 1,50	23,05	15,95	39,00	59,1	25,65	13,35	39,00	65,7	13,10	36

Tableau n° 33

DANS UNE ATMOSPHÈRE SULFUREUSE A 12 % SO^2 (50 l./h.)

Temp.	Durée Hres	Changt de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Cu sol. acide 100 g/l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Fer sol. acide %	N° de l'essai
800°	1	+ 27,00	30,95	0,20	31,15	99,3	30,95	0,15	31,10	99,4	3,25	37
—	2	+ 33,25	29,30	0,20	29,50	99,3	29,75	0,15	29,90	99,4	2,50	38
—	3	+ 33,0	29,50	0,15	29,65	99,5	29,40	0,20	29,60	99,3	1,85	39
850°	1	+ 14,6	30,55	4,30	34,85	87,6	31,25	3,50	34,75	89,9	5,30	40
—	2	+ 19,0	28,55	4,50	33,05	86,38	29,80	3,35	33,15	89,9	3,60	41
—	3	+ 17,8	27,20	6,40	33,60	80,9	28,50	5,00	33,50	85,2	6,15	42
900°	1	0	25,90	13,70	39,60	65,3	28,20	11,40	39,60	71,2	8,0	43
—	2	0	27,00	12,65	39,65	68,1	28,70	10,95	39,65	72,4	3,36	44
—	3	+ 0,50	25,40	14,00	39,40	64,5	27,65	11,75	39,40	70,3	8,60	45
950°	1	+ 4,2	22,80	15,25	38,05	60,00	25,10	12,90	38,00	66,2	8,2	46
—	2	0	22,15	17,45	39,60	55,9	25,90	13,00	39,55	65,4	8,0	47
—	3	+ 0,10	20,85	18,65	39,50	52,7	24,55	15,00	39,55	62,10	8,0	48

TAUX DE SULFATISATION COMPARÉS EN FONCTION DE LA TENEUR SO_2 DES GAZ ET DE LA DURÉE DE CONTACT

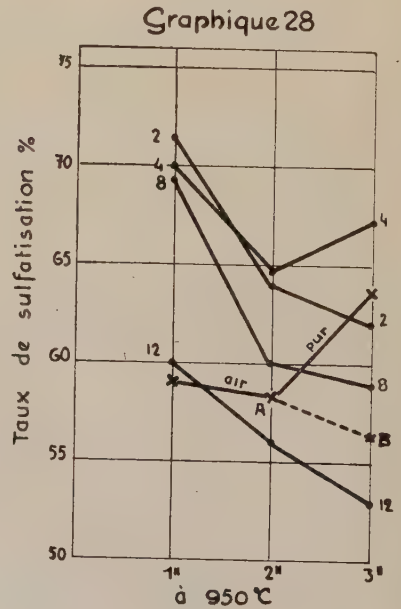
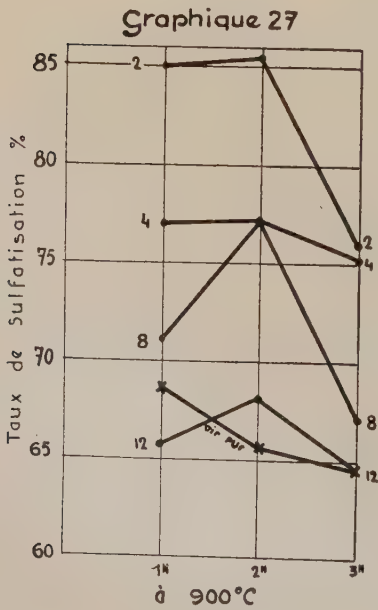
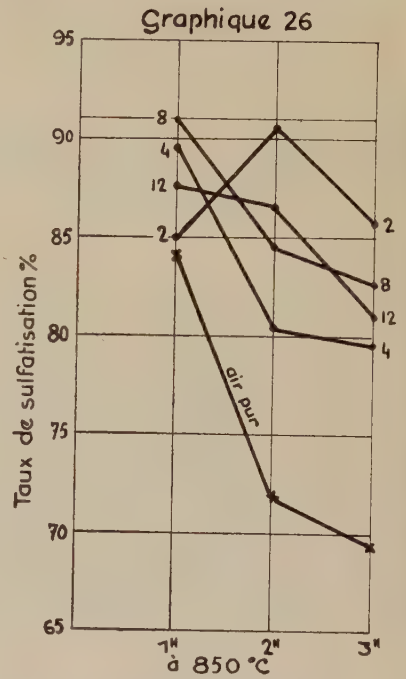
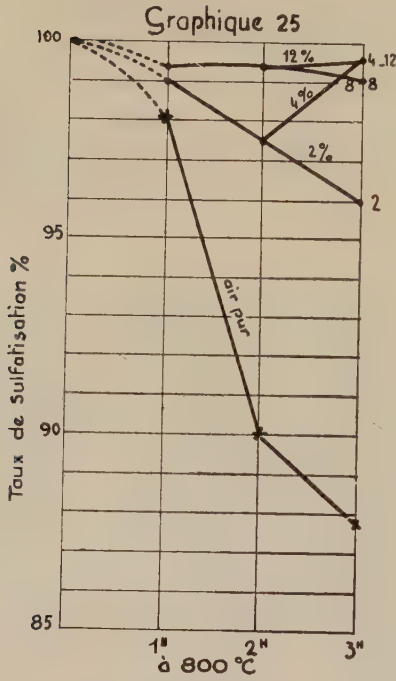
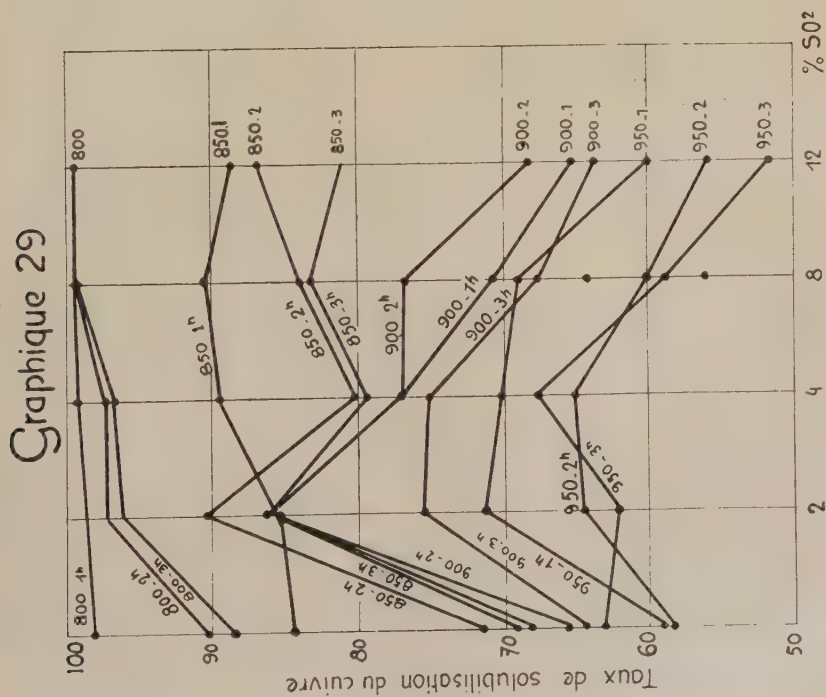


Tableau n° 34

Taux de sulfatation comparés,
EN FONCTION DE LA TENEUR EN SO^2 DES GAZ

Température	Durée	2 % SO^2	4 % SO^2	8 % SO^2	12 % SO^2	Air pur
800° C.	1 h.	—	99,0	99,3	99,3	98,1
—	2 h.	97,5	97,4	99,3	99,3	90,0
—	3 h.	96,0	99,4	99,0	99,5	87,8
850° C.	1 h.	84,9	89,3	90,8	87,6	84,2
—	2 h.	90,5	80,3	84,3	86,38	71,8
—	3 h.	85,4	79,3	82,8	80,9	69,4
900° C.	1 h.	85,0	77,0	71,0	65,3	68,9
—	2 h.	85,2	76,8	76,9	68,1	65,7
—	3 h.	75,9	75,2	66,9	64,5	64,5
950° C.	1 h.	71,3	69,9	69,3	60,0	58,8
—	2 h.	63,9	64,8	60,1	55,9	58,2
—	3 h.	62,1	67,1	59,1	52,7	63,6



Par contre, une concentration sulfureuse de 2 % est insuffisante, comparaison faite avec les concentrations de 8 et 12 %, sans toutefois nier l'amélioration sensible qu'elle apporte à la solubilisation par rapport au grillage dans l'air pur à 800° C.

b) Aux autres températures, l'adjonction de gaz sulfureux doit être faite avec discernement :

C'est ainsi qu'à 850° C., une concentration de 2 %, qui est insuffisante pendant 1 heure, conviendra le mieux si l'on prolonge la durée à 2 heures et même 3 heures.

A 900°, l'amélioration est inversement en relation avec l'augmentation de la concentration au point que la concentration de 12 % ne donne aucun gain sur la solubilisation obtenue en grillant dans l'air pur.

Le phénomène s'accroît à 950° C., température à laquelle cette forte concentration devient nuisible en prolongeant le contact.

Les concentrations de 2 et 8 % conduisent à la même conclusion au bout de 3 heures.

Discussion

On peut objecter que le relèvement de la branche représentative « air pur 950°-3 h. » est anormal faute de brassage pour renouveler les surfaces et que cette droite devrait avoir le sens du pointillé AB tracé sur le graphique n° 28.

Il n'en reste pas moins vrai que la concentration de 12 % est indésirable à cette température.

Une explication de cette augmentation d'activité de l'oxyde ferrique à haute température pourrait être tentée en supposant la réduction de Fe^2O^3 en Fe^3O^4 par un composé très réducteur.

Action d'un courant gazeux à 12 % SO^2 , à 950° C., sur Fe^2O^3 pur

On a vu (p. 62) que la réduction de Fe^2O^3 vers 500° C. par des réducteurs énergiques comme CO et H conduit à la magnétite et il semble logique de penser que la température optima de réduction croîtra avec un réducteur moins puissant comme SO^2 .

Pour approfondir la question, on a maintenu pendant 3 heures de l'oxyde ferrique pur renfermant 69,90 % de fer, à 950° C., dans un même courant de gaz à 12 % SO^2 .

La perte de poids a été seulement de 0,25 %.

L'oxyde au défournement est demeuré rouge comme il était initialement et son magnétisme est resté nul.

La quantité d' SO^3 fixée est : 0,86 %, exprimée en SO^4H^2 , avec aucune trace de fer soluble dans l'eau.

Teneur en fer total = inchangée = 69,93 %.

Ces considérations détruisent par conséquent l'hypothèse de la réduction de Fe^2O^3 en Fe^3O^4 à 950°C . par un courant gazeux dosant 12 % SO^2 , et confirment l'idée d'une catalyse probable de la ferritisation à cette température et dans ces conditions par SO^2 .

Influence du brassage

A 950°C . — Pour compléter l'examen de la ferritisation à 950°C ., dans un courant gazeux dosant 12 % SO^2 , il a paru nécessaire de contrôler si un brassage régulier effectué toutes les 15 minutes n'infirmait pas ces conclusions.

L'expérience a donc été reprise et tous les quarts d'heure la nacelle, sortie du four et mise à refroidir sous dessiccateur, a été vidée de son contenu. Le produit a été écrasé à la spatule puis après mélange, replacé dans la nacelle et enfournée. L'opération a duré 3 heures effectives et on a obtenu :

950° — 3 h. — Brassage — 12 % SO^2

Chang ^t de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} %	Cu sol. acide 100gr/l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} %
—0,70	20,80	18,70	39,70	52,7	23,46	16,04	39,50	59,4

Pratiquement, chiffres semblables à ceux obtenus dans l'essai sans brassage (échant. n° 48).

Par conséquent :

La ferritisation à 950°C . pendant 3 heures, avec ou sans brassage, dans un gaz à 12 % SO^2 subit une majoration se chiffrant par une diminution du taux de solubilisation du cuivre de 10,9 %.

A 850°C . — La même expérience a été faite pour la température de 850°C . pour voir si par brassage on ne parviendrait pas à augmenter le taux de solubilisation.

On a choisi cette température comme étant la plus rapprochée dans nos essais, de celle de 800° qui donne directement dans le courant gazeux examiné le maximum de solubilisation, voisin de 100 %.

Le brassage a été effectué comme dans l'essai précédent à 950°C .

On constate que le produit change de teinte dès les premières quinze minutes. On a obtenu les analyses suivantes :

850° C. — 12 % SO²

Durée	Chang ^t de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. %	Cu total %	Sol ^{on} %	Cu sol. acide 100 g/l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} %	Cu sol. eau Cu total %
1 h.	+ 19,7	32,30	0,80	33,10	97,6	32,75	0,35	33,10	98,9	24,4
3 h.	+ 23,0	31,40	0,70	32,10	97,8	31,70	0,40	32,10	98,8	30,1

Ici l'influence du brassage est de tout premier ordre puisqu'il augmente la solubilisation dans la solution de KCN de 10 % et 16,9 % respectivement pour 1 h. et 3 h. par rapport aux essais sans brassage dans le même courant gazeux.

Ce taux de solubilisation est, au surplus, uniformisé à 97,7 %.

Par conséquent, non seulement à 800° C., mais également à 850° C., l'action du gaz sulfureux permet de lutter efficacement contre la ferritisation à condition de brasser.

Autre considération. — Le pourcentage de cuivre soluble eau est très inférieur, malgré le brassage et la tension sulfureuse élevée, à celui réalisé à 800° sans brassage. Il ressort, respectivement, à 24,4 % et 30,1 %, augmentant avec la durée du grillage.

Et pour connaître le sens de la conclusion définitive à tirer de l'opération du brassage, on a repris l'essai à 850° C. pendant 1 h. dans un courant gazeux à 2 % SO². On a obtenu :

850° — 1 h. — Brassage — 2 % SO²

Chang ^t de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Cu sol. acide 100 g/l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %
— 0,70	33,60	5,80	39,40	85,5	36,15	3,20	39,35	91,9
Echantillon 4.....				84,9				87,6

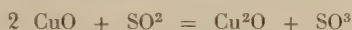
En se reportant aux taux de solubilisation de l'échantillon 4, sans brassage, on constate que l'amélioration réalisée par le brassage est insignifiante, confirmant ainsi qu'une teneur de 2 % est insuffisante à 850° C.

Par conséquent :

Aux températures de 800° et 850° C., il y a nécessité à opérer en atmosphère sulfureuse riche : 8 et 12 % pour éviter la ferritisation

et à 850° C., il y a lieu d'avoir recours au brassage. Aux températures élevées de 900° et 950° C., les faibles concentrations sulfureuses de 2 % et 4 % sont les plus indiquées. Au surplus, il faut même éviter la prolongation du contact sulfureux riche, surtout à 950° C., température qui marque une augmentation de l'insolubilisation du cuivre.

Autre discussion. — Une autre tentative faite pour expliquer la raison de l'action néfaste de SO² à 950° sur la solubilisation du cuivre pourrait avoir pour base la réaction suivante :



signalées à la fois par GABRIELLI et BAROCH.

On a peu de données sur cette réaction. A supposer qu'elle ait lieu à 950° C., elle ne serait pas décélée par les méthodes de dissolution par les cyanures qui solubilisent Cu²O aussi bien que CuO.

Le dosage par l'acide sulfurique à 100 gr. SO⁴H² par litre pourrait éventuellement permettre de retrouver la moitié du cuivre de Cu²O qui y est insoluble (ainsi que Cu²S).

Pour vérifier la possibilité de cette réaction, on a porté 4 gr. de CuO, celui employé dans les mélanges, dans une atmosphère sulfureuse à 2 % SO² aux températures de 850° et 900° C. pendant 1 heure, et dans une atmosphère à 12 % SO² à 950° C., pendant 1 heure et 3 heures.

A 850° et 900° C., on a retrouvé dans les solubles acide et KCN la totalité du cuivre du CuO.

On constate seulement que CuO n'est pas entièrement dissous après 48 heures de contact dans l'acide à 10 gr. SO⁴H² par litre (1 gr. de matière pour 500^{cc} d'acide), concentration adoptée à la page 55 au cours de l'examen de la solubilité de l'oxyde calciné à diverses températures.

Il a fallu 4 jours de macération pour tout dissoudre.

A 950° C., les mêmes constatations ont été faites. Il a fallu 4 jours pour tout dissoudre.

On n'a pas cherché à vérifier l'influence d'autres concentrations et d'autres températures qui, pour l'explication présente, seraient superflues.

La conclusion sur le rôle néfaste d'une haute teneur en SO² à température élevée (950° C.) se subit par conséquent aucune modification.

CHAPITRE VIII

Réduction par le Charbon

Pour que l'étude sur la décomposition du ferrite de cuivre soit complète, il conviendrait d'examiner le cas de la réduction par l'oxyde de carbone et par le carbone.

Plusieurs auteurs se sont occupés de la question pour le ferrite de zinc, un seul pour le ferrite de cuivre (BUTLER).

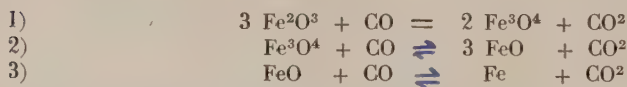
Comme producteur de CO, le gazogène est tout indiqué. La construction de cet appareil n'a pu être envisagée dans la situation présente. On pourrait encore se servir de gaz d'éclairage et c'est avec ce gaz que LINDT, puis OLDRIGHT et NICONOF, enfin HULTGREN, ont étudié la question de la réduction du ferrite de zinc.

Malheureusement, à l'usine où le présent travail est fait, il n'y a pas de gaz d'éclairage, à cause de l'éloignement d'une centrale gazière.

Aussi, s'est-on borné à l'unique examen de l'emploi d'un combustible solide, le charbon de bois, qui a pour lui l'avantage de la simplicité.

La réduction de l'oxyde ferrique par le mélange $\text{CO} + \text{CO}^2$ est gouvernée par le rapport des concentrations : $\frac{p_1^2 \cdot \text{CO}}{p_2^2 \cdot \text{CO}^2} = K$ (fonction de t).

Elle peut avoir lieu selon les réactions suivantes :



La première est irréversible, les deux autres sont réversibles.

Les auteurs ci-dessus nommés n'ont pu juguler la réduction pour la limiter à la première réaction. Ils ont dû procéder à une réoxydation du Fe ou FeO par CO^2 en vue d'obtenir Fe_3O^4 , très peu soluble dans les acides dilués, avec l'unique souci de séparer le fer du cuivre.

Il s'agit par conséquent de chercher la valeur de K pour laquelle la réaction (1) sera prédominante.

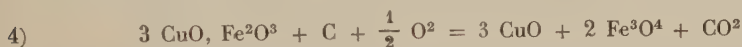
La technique industrielle peut être malaisée.

Il semble acquis, selon LINDT, que la réduction de Fe^2O^3 par CO commence déjà à 200°C. et que le stade Fe^3O^4 est réalisé à $400\text{--}450^\circ \text{C.}$ A 900°C. , la réduction aboutit à FeO et au-delà, elle se poursuit jusqu'à l'obtention de Fe.

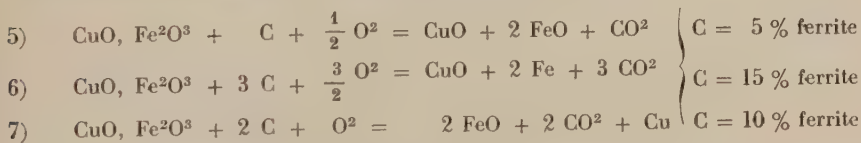
C'est pourquoi, les auteurs américains travaillent vers 600°C. qui est précisément la température de la sole inférieure d'un four à blende, d'où une possibilité éventuelle de faire l'adjonction du mélange gazeux avant la sortie du four.

Avec le charbon, il est probable qu'une température supérieure à 600° soit nécessaire.

Le but est de réaliser la réaction suivante :



qui exige une quantité de carbone s'élevant à 1,7 % ferrite. Mais les réactions suivantes peuvent aussi avoir lieu :



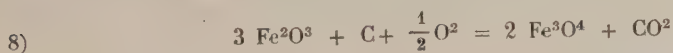
Ces réactions sont indésirables à cause de l'importante solubilité de l'oxyde de fer produit.

Essai

Pour l'essai envisagé, on est parti du ferrite F^4 n° 3, préparé à 950° , à 82 % de pureté. Cu total = 21,91 %. C'est celui qui a servi aux essais de décomposition précédemment exposés, et de charbon de bois renfermant 10 % de cendres, soit 90 % de C.

Deux mélanges ont été étudiés :

L'un dans lequel on a incorporé à 20 gr. de ferrite, représentant 16 gr. 4 de ferrite pur, l'excédent étant de l'oxyde ferrique, le poids théorique de charbon, compte tenu de sa pureté, c'est-à-dire 0 gr. 404, et compte tenu également du carbone nécessaire à la réduction de l'excès de Fe^2O^3 selon l'équation (8) :



Le deuxième mélange renferme un excès de charbon. Son poids représente quatre fois la quantité calculée pour satisfaire à la formule (4).

Les charges de 4 gr. de mélange ont été portés dans le four chauffé à la température désirée et maintenu hermétiquement clos par des bouchons en caoutchouc.

La durée du séjour a été de 45 minutes, déterminée au préalable par combustion, en espace clos, d'un poids de charbon identique à celui qui est incorporé 4 gr. de mélange, à la température de 600° C.

On calcule que pour que les réactions 4 et 8 soient complètes, la perte de poids doit s'élever à :

4,1 % dans le cas de la quantité de C juste nécessaire ;
et 6,07 % avec l'excès de carbone envisagé.

L'examen en fonction de la température a porté de 400° à 800° C.

Les résultats analytiques sont rassemblés dans les tableaux 35 et 36 et portés sur le graphique n° 31.

Tableau n° 35

RÉDUCTION DU FERRITE A 21,9 % Cu TOTAL
PAR LE CHARBON DE BOIS
(4 FOIS LA QUANTITÉ THÉORIQUEMENT NÉCESSAIRE)
PENDANT 45 MINUTES A DES TEMPÉRATURES VARIABLES

Temp.	Chang ^t de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre avec KCN %	Cu sol. acide 100 g./l. %	Cu insol. acide 100 g./l.	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Fe sol. acide %
400°	— 3,9	0	20,70	20,70	0	4,05	16,85	20,90	19,4	11,88
500°	— 5,6	0	21,50	21,50	0	5,35	16,25	21,60	24,75	14,41
600°	— 5,2	2,00	19,15	21,15	9,48	6,60	14,55	21,15	31,20	23,55
680°	— 6,5	6,10	15,25	21,35	28,6	15,30	6,20	21,30	71,8	25,85
775°	— 6,3	8,20	13,50	21,70	37,8	17,65	4,30	21,95	80,4	35,75
800°	— 7,1	5,10	16,50	21,60	23,6	11,85	9,75	21,60	54,9	28,60

Amélioration progressive du taux de solubilisation dans l'acide dans le tableau n° 35 avec maximum pour 775° C.

Sans excès de charbon, allure irrégulière et ralentie de l'amélioration.

Tableau n° 36

RÉDUCTION DU FERRITE A 21,9 % Cu TOTAL
PAR LE CHARBON DE BOIS
EN QUANTITÉ THÉORIQUEMENT NÉCESSAIRE (SOIT 1,7 % FERRITE)
PENDANT 45 MINUTES A DES TEMPÉRATURES VARIABLES

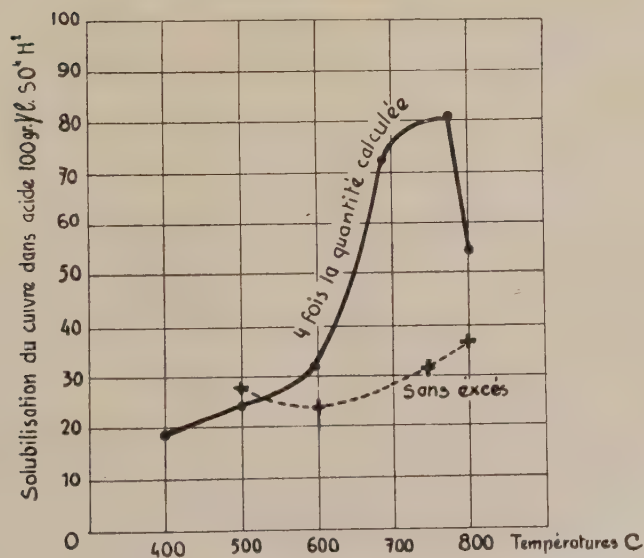
Temp.	Chang ^t de poids %	Cu sol. KCN %	Cu insol. KCN %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre dans KCN %	Cu sol. acide 100 g./l. %	Cu insol. acide %	Cu total %	Sol ^{on} du cuivre %	Fe sol. acide %
500°	— 2	0,50	20,80	21,30	2,40	5,90	15,40	21,30	27,60	24,20
600°	— 2	0,30	21,00	21,30	1,40	5,15	16,25	21,40	24,00	11,00
750°	— 2	0	21,35	21,35	0	6,70	14,55	21,25	31,5	17,60
800°	— 2	0	21,40	21,40	0	7,80	13,60	21,40	36,45	20,90

La réduction se porte davantage sur le Fe_2O_3 (teneurs élevées en fer soluble) et devient insuffisante pour la récupération du cuivre (maximum à 800°).

Graphique 31

RÉDUCTION DU FERRITE À 21,9 % DE CUIVRE PAR LE CARBONE (charbon de bois)

- 1°) quantité calculée d'après les formules de réaction
- 2°) quantité quadruple de carbone introduite sous forme de charbon de bois



Discussion

On constate des écarts anormaux dans les résultats des dosages du cuivre soluble KCN comparés à ceux du cuivre soluble acide à 100 gr./l. SO^4H^2 . Ces écarts atteignent même 9 % à l'avantage de la méthode acide qui est en réalité la seule à considérer pour l'application industrielle.

Sous quelle forme se trouve alors le cuivre soluble après la réduction par le carbone ?

D'après les réactions posées (4), (5) et (6), le terme final est CuO. L'équation (7) seule, fait apparaître le cuivre sous forme métallique. Or, CuO est intégralement solubilisé par la solution de cyanure et cependant on ne le retrouve pas, comparaison faite avec le dosage acide, qui donne seulement une différence de 4 % environ sur le dosage du cuivre.

Faut-il alors envisager la réaction (7) conduisant au cuivre métal ? Le cuivre est peu soluble dans l'acide froid ; par dissolution du fer, la solution renferme bien du sulfate ferrique susceptible de le dissoudre à la température de l'ébullition (méthode indiquée par BUTLER).

Rappelons que le mode opératoire analytique consiste à mettre en macération 1 gr. de produit avec 250^{cc} d'acide à 100 gr./l. SO^4H^2 à 18° C. pendant 4 jours et avec la teneur en Fe soluble de 35,75 % (tableau n° 35), on calcule que la quantité de fer ferrique en solution dans les 250^{cc} s'élève à peine à 0,3575 gr., soit 1,43 gr. par litre.

On est loin de la richesse indiquée par le « Bureau of Mines » de Washington : 26 gr./l. Fe ferrique comme liqueur type pour la dissolution du cuivre métallique.

Nous pensons que l'excès de carbone introduit, lorsqu'on incorpore quatre fois la quantité théorique, ne sert, en réalité, qu'à parfaire la réaction (4) puisque lorsqu'on met cette quantité théorique (tableau n° 36) la réaction est excessivement lente.

Si les réactions indiquées par les formules s'accomplissaient quantitativement, l'excès de quatre fois la quantité théorique conduirait à l'emploi de 8,97 parties de carbone % de ferrite pur, donc réaction se situant entre les n°s 5 et 7 où les quantités de carbone sont respectivement de 5 et 10 % de ferrite pur.

Il y aurait dans ce cas tendance à la production de Cu métal qui ne serait que très lentement soluble dans la liqueur de macération froide et peu riche en sulfate ferrique.

Nous croyons mieux, que la réduction par le carbone provoque

la désagrégation du ferrite, sans dissociation très accentuée, lui donnant une grande porosité, transformant sa structure cristalline, pour le rendre davantage soluble dans l'acide sulfurique.

C'est un phénomène analogue qui se rencontre lorsqu'on surgrille de la blende à 1.100° C. pour la désulfurer entièrement (traitement par voie sèche).

Le minerai ainsi traité a changé d'aspect physique et est devenu perméable à l'action des gaz et de l'acide sulfurique.

On atteint par conséquent un taux de récupération maximum à 775° C. avec 80,4 %, mais il faut un excès notable de charbon pour y arriver.

Malheureusement, pour les traitements ultérieurs, les quantités de fer solubilisables sont prohibitives et limitent le développement industriel de ce procédé, à moins de chercher à réoxyder ce fer soluble comme l'ont fait les Américains travaillant sur le ferrite de zinc. On n'a rien tenté dans cette voie, malgré notre désir d'approfondir la question, faute de gaz (CO^2).

On a voulu contrôler l'absence de Fe métallique dans l'échantillon 775° C. du tableau n° 35. On a suivi la méthode suivante :

Dosage du fer métallique

0 gr. 5 de ferrite réduit sont traités par 15^{cc} d'une solution de sulfate de cuivre à 100 gr./l. à l'ébullition pendant un quart d'heure. Addition d'eau et filtration. Lavages à l'eau chaude. Cémentation du cuivre par du zinc en grenailles après addition de 10^{cc} d'acide sulfurique à 66° Bé. Séparation du cuivre par filtration, lavages et titrage du fer au permanganate.

Un essai témoin a été fait avec les mêmes quantités de réactifs.

Le résultat a été nul, confirmant notre opinion sur l'impossibilité de la réaction (6) dans les conditions des expériences.

On a alors dosé le fer ferreux sur le même échantillon, en procédant comme il suit :

Dosage du fer ferreux

On dissout 0,500 gramme dans HCl. Dilution et réfrigération. Dosage par le permanganate faible, la liqueur étant froide. En cas de présence de fer métallique, déduction à faire de ce fer métal du chiffre trouvé en fer ferreux pour connaître ce dernier.

Dosage du fer total

On ajoute ensuite du zinc et de l'acide sulfurique et, après réduction complète, on dose au permanganate.

Les teneurs en fer trouvées sont les suivantes :

Fer ferreux :	9,68 %
Fer total :	44,88 %
Taux de transformation :	21,6 %

Il s'ensuit que puisque 80,4 % du cuivre sont solubilisables par l'acide sulfurique à 100 gr./l., avec seulement 21,6 % fer total transformés en ferreux — contre 83,4 % solubilisables par l'acide sulfurique — la théorie de l'augmentation de la porosité se trouve confirmée.

En résumé :

Le traitement du ferrite de cuivre par le carbone conduit à la désagrégation de ce composé en le mettant sous une forme soluble dans l'acide sulfurique à 100 gr./l.

Le maximum est atteint à 775° C., après 45 minutes de chauffage et avec un excès de charbon représentant quatre fois la quantité calculée pour la réduction complète du ferrite.

Ce maximum de cuivre récupérable est de = 80,4 %.

OLDRIGHT et NICONOFF, avec le ferrite de zinc, parviennent, eux aussi, à un maximum situé à 800° C., en employant 1,5 fois la quantité de carbone requise pour la réduction.

Ce maximum n'est que de 60 % dans l'acide à 100 gr./l. à 25° C. et pendant 12 heures de macération.

La comparaison n'est guère possible avec notre essai, cependant il semble bien que le ferrite de cuivre soit plus sensible que le ferrite de zinc à l'action du carbone.

Des expériences directes avec le ferrite de zinc, préparé à 950° C., comme le ferrite de cuivre, à partir des oxydes dérivant eux-mêmes des sulfates, sont indispensables pour vérifier cette opinion.

Nous nous proposons de le faire pour l'étude envisagée du ferrite de zinc (prochain travail).

SIXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

Solubilité du ferrite de cuivre dans l'acide sulfurique

On n'a pas l'intention, dans ce court chapitre, d'examiner en détail la solubilité du ferrite dans l'acide sulfurique à tous les degrés.

On envisage ici le cas du lessivage industriel à la température ambiante pouvant atteindre un maximum de 25° C.

Le ferrite de cuivre, traité par l'acide sulfurique moyennement concentré (62,5 % SO^4H^2) abandonne l'oxyde de cuivre à la solution ainsi qu'une partie de l'oxyde ferrique.

La température intervient favorablement dans cette dissolution de sorte que pour l'extraction visant la production électrolytique de ce métal, le ferrite n'est pas une gêne dans la dissolution du cuivre.

Il n'en est plus de même lorsqu'on récupère le cuivre par lessivage à froid avec des acides faibles ne dépassant pas 100 gr. SO^4H^2 par litre. C'est le cas des résidus de pyrite.

U. C. TANTON et LEYSON ⁽²⁴⁾, ont étudié l'influence de la concentration sulfurique sur des minerais renfermant à la fois du ferrite de zinc et du ferrite de cuivre, à 100° C., qui est approximativement la température à laquelle sont portés les concentrés de zinc, contenant du cuivre, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique froid et concentré à 300 gr. SO^4H^2 par litre. Ils concluent que la solubilisation du cuivre est complète pour une concentration de 200 gr./l. à froid ou 100 gr./l. à 100° C.

Et ils apportent cette idée que le ferrite de zinc, dans ces mêmes conditions, serait moins soluble dans l'acide 200 gr./l. (92 % de récupération) mais plus soluble dans un acide à 20 gr./l. (78 %) que le ferrite de cuivre (30 %).

Malheureusement, l'oxyde ferrique ne demeure pas inattaqué et on obtient des liqueurs qui doivent être déferrées.

Pour cet examen, on a considéré les concentrations utilisées

dans les méthodes analytiques exposées dans cette étude, c'est-à-dire de 5 gr. SO^4H^2 par litre et 100 gr./l.

La durée a été fixée à 4 jours à la température ambiante qui a été de 18°C .

1 gr. de ferrite F^4 n° 3 à 21,91 % Cu insoluble est mis en contact avec 250^{cc} d'acide à 5 gr. et à 100 gr./l.

On a obtenu les proportions suivantes :

$$\begin{array}{rclcl} \text{Acide à } 5 \text{ gr./l.} & = & \left. \begin{array}{l} \text{Cu dissous \%} \\ \text{Cuivre total} \end{array} \right\} & = & 0,51 \\ \text{Acide à } 100 \text{ gr./l.} & = & \text{»} & = & 16,25 \end{array}$$

Les quantités de cuivre dissous rapportées à 100 de ferrite sont :

$$\begin{array}{rcl} \text{Acide } 5 \text{ gr./l.} & = & 0,11 \% \\ \text{Acide } 100 \text{ gr./l.} & = & 3,55 \% \end{array}$$

On a relevé au cours des analyses faites par les deux méthodes : solubilité dans cyanures et solubilité dans acide à 100 gr./l. des différences de l'ordre de 3 à 4 % qui confirment le taux de solubilité du ferrite dans cet acide.

Pour l'acide à 5 gr./l., on a constaté l'accord entre les deux méthodes à 0,10 % près sur les teneurs en cuivre.

Ce taux de solubilité de 16,25 % dans l'acide à 100 gr./l. confirme également celui trouvé par WARTMAN et THOMPSON ⁽⁴²⁾ qui indiquent 16,9 % à 25°C . après 24 heures de traitement.

On a voulu connaître la solubilité dans un acide plus concentré ; celui adopté par U. C. TANTON, c'est-à-dire à 300 gr./l. à cette différence que la température a été la température ambiante (18°C .).

Le taux de solubilité après 4 jours de contact a été de 38 %.

Ces chiffres mettent donc en relief les erreurs auxquelles on peut être conduit selon le degré de l'acide choisi pour l'analyse du cuivre soluble, dans le cas où le minerai grillé renfermerait du ferrite.

L'acide à 100 gr./l. indiquera toujours une teneur en cuivre soluble plus élevée que celui à 5 gr./l. Il est celui qui doit servir comme terme de comparaison avec le travail industriel du lessivage à froid des résidus de pyrite grillée.

Enfin, autre considération :

L'acide à 300 gr./l. SO^4H^2 ne dissout pas entièrement le ferrite de cuivre à froid, seulement 38 % du cuivre engagé sous forme de ferrite sont solubilisés.

CHAPITRE II

Action de l'oxyde ferrique sur le sulfate de cuivre

Certains grilleurs de pyrite cuivreuse ayant été jusqu'à soupçonner la possibilité d'une action de ferritisation lorsque l'oxyde ferrique se trouve en contact avec le sulfate de cuivre, il importait à la fin de l'étude principale, et bien que les travaux précédents en laissent entrevoir dès à présent la conclusion, de vérifier si cette supposition était exacte.

Pour la soutenance de cette hypothèse, la réaction devrait avoir lieu au-dessous de la température de dissociation du sulfate de cuivre, soit vers 700° ou au-dessous, ou peut-être à une température un peu supérieure en présence des produits de la décomposition.

Selon Brooks, qui a étudié la réaction analogue avec le sulfate de zinc, ce dernier, chauffé avec l'oxyde ferrique à basse température dans un four de laboratoire, se transformerait en ferrite de zinc.

La même réaction se produit-elle avec le sulfate de cuivre ? C'est que l'on se propose d'examiner.

L'oxyde ferrique provient de la décomposition thermique du sulfate ferrique comme précédemment. Il est exempt de sulfate soluble après sa purification.

Le sulfate de cuivre est le produit résultant de la dessiccation à 100° C. pendant 6 heures du corps cristallisé à 5 molécules d'eau afin d'en éliminer 4. Il est préférable de travailler avec le monohydraté plutôt qu'avec le sulfate anhydre, qui est le corps normalement présent dans les fours, parce qu'il est moins difficile à conserver sous cet état. Le sulfate à cinq molécules d'eau, en outre, décrépite au moment de la brusque introduction dans le four chauffé à la température de l'expérience et, par son aspect physique, il ne présente pas la même homogénéité que le monohydraté.

Le rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{Fe}}$ dans les résidus grillés est voisin de $= \frac{1}{60}$ soit dans la proportion $= 1,64 \%$ Cu pour $98,36 \%$ Fe.

Pour corps chimiquement purs, il faudrait :

140 gr. 6 de Fe^2O^3 et 4 gr. 55 de SO^4Cu , H^2O

On aurait ainsi, par calcul, les teneurs suivantes, comparées aux teneurs trouvées par analyse :

Calcul	Analyse
Fe = 67,7 %	67,6 %
Cu = 1,12 %	1,18 %
S = 0,55 %	0,59 %

La composition centésimale des deux constituants ne permet pas d'obtenir exactement les teneurs fixées. On aurait pu ajouter de la silice provenant de la gangue d'un résidu, après sa purification. On n'a pas voulu faire intervenir l'action de la silice dont l'influence commence à se manifester vers 900°C. Le mélange correspond approximativement à la composition moléculaire suivante :



10 grammes du mélange, soigneusement brassé après tamisage à la toile n° 100, sont placés dans une nacelle porcelaine émaillée jusqu'à 900°C. , ou en alundum aux températures supérieures, et portés dans les fours aux diverses températures entre 300°C. et 1.100°C. parcourus par un faible courant d'air sec (50 l./h.). L'enfournement est fait à la température fixée pour l'essai.

On a constaté précédemment que la décomposition du sulfate de cuivre en CuO se produisait à 780°C. et qu'elle allait en s'accéléralant avec l'augmentation de la température. A 900°C. , l'oxyde formé était noir et quantitativement exempt de SO^3 .

Dans un four à pyrite industriel, la réaction doit être envisagée sur les soles où le sulfate de cuivre formé se trouve en présence de Fe^2O^3 , c'est-à-dire sur la fin du séjour dans le four et par conséquent aux températures comprises entre 450° et 600°C.

Selon BROOKS, la ferritisation du sulfate de zinc dépendrait de la différence de température entre la température de formation du ferrite et celle de décomposition du sulfate.

Mais, dans ce cas, comme dans celui du sulfate de cuivre, la dissociation du sulfate peut être accélérée par la présence de Fe^2O^3 aux températures où, seul, il existerait sans changement.

Les résultats des expériences sont portés sur le tableau n° 37

d'après lesquels on constate que dès 750° C. la décomposition en CuO est chose faite (absence de cuivre soluble dans l'eau).

A cette température, ente 750° et 780° C., le sulfate seul est transformé en sulfate basique, entièrement soluble dans l'eau, après 24 heures et après 3 heures dans l'acide à 5 gr. SO^4H^2 par litre.

Chauffé avec Fe^2O^3 à 750° C., la solubilisation dans le même acide n'est que de : 94,5 %.

L'examen analytique a été fait uniquement avec l'acide à 5 gr./l.

La solubilité dans la liqueur de cyanure n'a pas été établie, étant donné les observations antérieures, qu'en l'absence de tout autre sel étranger, la méthode de dosage du cuivre par l'acide à 5 gr./l. de SO^4H^2 donne le même résultat que celle par le cyanure à 0,10 % près.

Pour les essais aux températures de 1.000° et au-dessus, on a recherché le cuivre métal par traitement à chaud par la liqueur de sulfate ferrique, parce qu'on a soupçonné la formation de Cu^2O au détriment de CuO qui, par dédoublement dans l'acide, donne Cu métal.

L'analyse confirme ce point de vue bien que le dosage se faisant à l'ébullition, puisse être faussé par la dissolution du ferrite dans ce réactif.

Tableau n° 37

ACTION DE Fe^2O^3 SUR SO^4Cu , H^2O PENDANT 4 HEURES A t°.C.

Temp. °C	Chang ^t de poids	Cu sol. eau pure %	Cu sol. acide 5 gr./l. après 4 jours %	Cu sol. sulfate ferr. %	Sol ^{on} %	S soluble %	OBSERVATIONS
300°	+ 0,42	1,18	—	—	100	0,59	Tout le cuivre est soluble après 24 h. de macération dans l'eau acidulée 5 gr. litre.
400°	+ 0,58	1,18	—	—	100	0,59	
500°	+ 0,28	1,18	—	—	100	0,59	
600°	+ 0,15	1,18	—	—	100	0,56	
700°	— 1,75	1,18	—	—	100	0,30	
750°	— 1,6	0	1,116	—	94,5	0,15	Rouge
800°	— 1,9	0	0,608	—	51,5	0,073	»
850°	— 2,0	0	0,46	—	38,98	0,055	»
896°	— 2,0	0	0,35	—	29,66	0,053	»
950°	— 2,1	0	0,22	—	18,6	0,047	Presque noir, magn.
1000°	— 3,13	0	0,18	0,08	15,2	0,030	Noir, magnétique
1050°	— 3,16	0	0,05	0,12	4,3	0,030	»
1100°	— 3,16	0	0,05	0,11	4,3	0,030	»
Mél. initial		1,18	1,18			0,59	

Il résulte de ces chiffres que :

— Fe^2O^3 accélère la dissolution du sulfate de cuivre, pour réagir immédiatement avec CuO formé, dès 750°C. , et donner un corps insoluble dans l'eau pure et moins soluble dans l'acide à 5 gr./l. que les mélanges calcinés aux températures moins élevées.

— la disparition du soufre soluble (sulfate) n'est pas complète en élevant la température. C'est celui qui s'est fixé sur l'oxyde ferrique au cours de la dissociation du sulfate cuivrique.

— au-dessus de 950°C. l'oxyde cuivrique qui ne s'est pas uni à Fe^2O^3 , commence à subir la transformation en CuO , avec les réserves faites sur la méthode de dosage du Cu métal par la liqueur de sulfate ferrique.

L'insolubilisation du cuivre s'accroît avec l'élévation de la température, mais elle est nulle aux températures normales d'un bas de four.

Il n'y a aucune réaction entre le sulfate de cuivre et l'oxyde ferrique jusqu'à 700°C. compris.

Au-delà, la dissociation du sulfate intervient et il ne peut plus être question de réaction entre SO^4Cu et Fe^2O^3 .

Néanmoins, il y a lieu de faire une comparaison avec un mélange renfermant les mêmes teneurs en Fe et Cu , ce dernier étant engagé sous forme CuO .

Action de l'oxyde ferrique sur CuO

C'est le cas étudié au début de cette thèse. L'oxyde ferrique s'unit à CuO entre 700 et 750° en proportion qui dépend uniquement de la masse de Fe^2O^3 , si l'on ne considère que le taux de solubilisation. Cet examen comparatif, en fonction du nombre de molécules d'oxyde ferrique, sera fait à la suite.

On a cherché ici à se placer dans les mêmes conditions de teneurs que dans le cas précédant et on a obtenu un mélange initial renfermant à l'analyse :

$$\begin{array}{l} \text{Cu } \% = 1,19 \\ \text{Fe } \% = 68,7 \end{array}$$

et répondant à la composition moléculaire suivante :



Par calcul on aurait :

$$\begin{array}{l} \text{Cu } \% = 1,14 \\ \text{Fe } \% = 69,10 \end{array}$$

Mêmes essais que précédemment :

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 38.

Tableau n° 38

ACTION DE Fe^2O^3 SUR CuO — 4 HEURES A T°
(176 Fe^2O^3 + 5,12 CuO)

Températ.	Différence de poids %	Cuivre soluble acide (5 g./l.) (4 jours)	Cuivre insoluble %	Cuivre total %	Solub ^{on} %
Initial	—	1,18	—	1,18	100
300°	— 0,15	1,20	—	1,20	100
400°	—	1,18	—	1,18	100
600°	—	1,20	—	1,20	100
700°	— 0,10	1,19	—	1,19	100
750°	— 0,15	1,00	0,20	1,20	83,3
800°	— 0,20	0,783	0,42	1,203	64
900°	— 0,20	0,41	0,77	1,18	34,7
950°	— 0,16	0,276	0,906	1,182	23,3
1000°	— 1,00	0,055	1,125	1,18	4,6
1100°	— 0,95	0,02	1,16	1,18	1,6
1150°	— 0,95	0,015	1,155	1,17	1,3

Résultats portés sur le graphique n° 32 dont l'examen permet de tirer les conclusions suivantes, comparaison faite avec le tableau n° 37 relatif à SO^4Cu .

— Aucune réaction entre Fe^2O^3 et CuO ou SO^4Cu , jusqu'à 700° C.

— Au-dessus de 700° à une température que l'on pourrait fixer à 750°, et jusqu'à 775° C., l'action de Fe^2O^3 est plus énergique sur CuO que sur CuSO^4 , vraisemblablement à cause des produits de la dissociation du sulfate de cuivre.

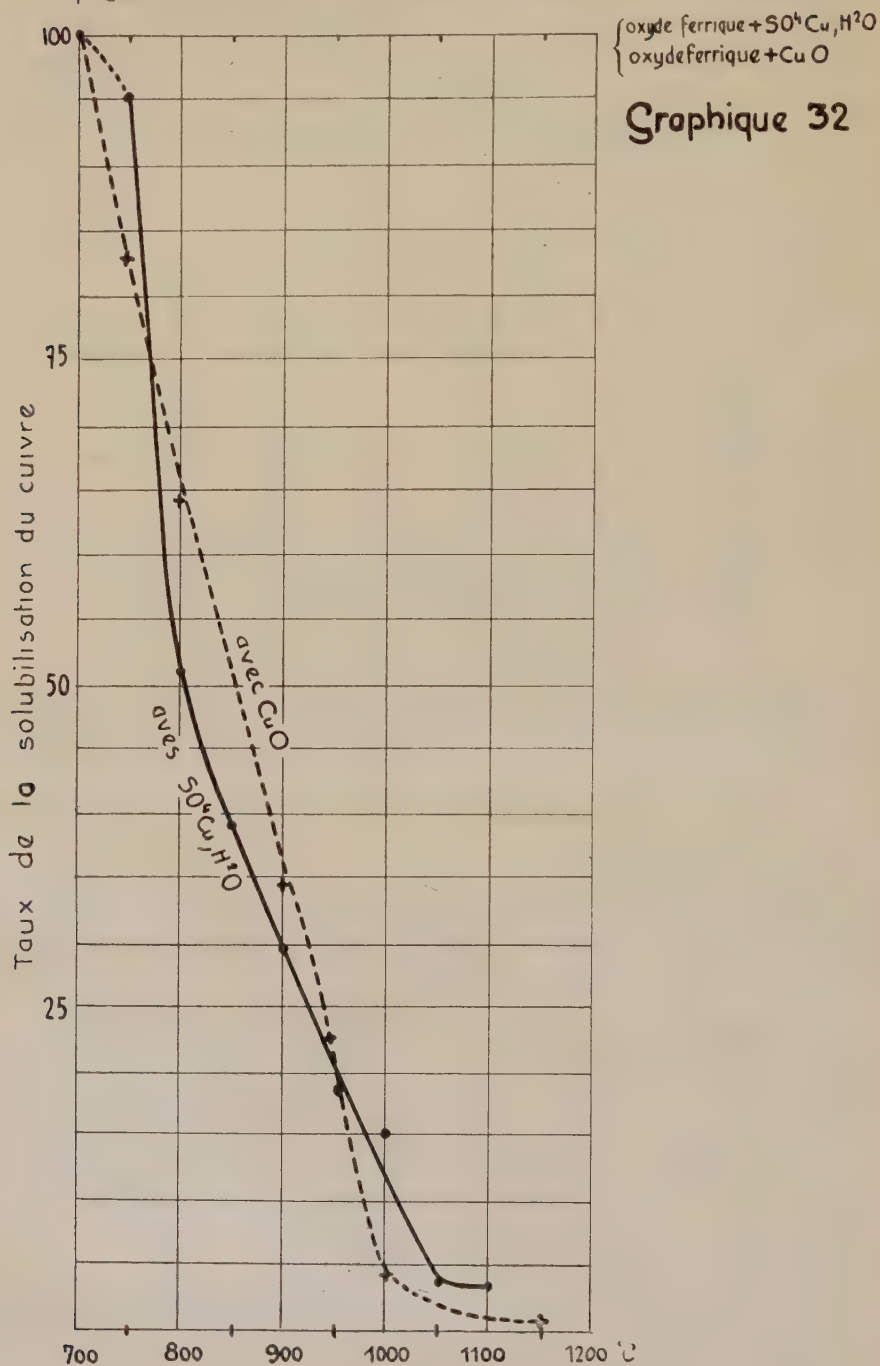
— Au-dessus de 775°, réaction plus accentuée avec CuSO^4 parce que le frittage qui se manifeste pour le mélange renfermant initialement CuO n'a pas lieu avec CuSO^4 et le frittage protège la masse agglomérée de la ferritisation, jusqu'à une certaine limite.

— Vers 960° C., les deux mélanges sont identiques. Chûte plus rapide avec allure asymptotique de la courbe oxydes ferrique et cuivrique.

Ferritisation quasi-complète à 1.100° C.

En fait, il faut retenir de ces essais, que la ferritisation est plus poussée avec CuO à 750° et qu'elle se manifeste entre 700° et 750°.

solubilité dans l'acide sulfurique à 5 gr. SO^4H^+ par litre en fonction de la température de calcination. Durée constante 4 heures



On n'a pas fait d'expérience directe à 725° qui semble être la température commençante de la réaction, comme dans tous les cas examinés dans cette étude.

En somme, l'oxyde ferrique ne réagit sur SO^4Cu qu'en accélérant sa dissociation pour s'unir ensuite avec CuO formé.

La présence des produits de décomposition retarde la ferritisation au début de la réaction qui a lieu entre 700° et 750° C.

Ceux-ci chassés par le courant d'air, la ferritisation suit son cours comme avec CuO .

Elle est presque complète vers 1.100° C.

Il n'y a, à proprement parler, aucune réaction entre SO^4Cu et Fe^2O^3 aux températures où SO^4Cu existe indécomposé.

L'action catalytique de décomposition du SO^4Cu par Fe^2O^3 qui est constatée dans cet essai est également vérifiée par CARL. F. FLOE and HAYWARD ⁽⁴⁸⁾. Ces auteurs observent que le sulfate de cuivre chauffé avec du sulfate ferrique se dissocie à une température inférieure à laquelle, seul, il reste inchangé.

C'est aussi l'avis de ASHCROFT ⁽⁴¹⁾.

CHAPITRE III

Influence de la masse de Fe^2O^3 sur la ferritisation

Comparons les résultats des essais effectués dans cette étude en fonction de la composition moléculaire des mélanges examinés, c'est-à-dire de la masse de Fe^2O^3 en jeu.

Et pour avoir le plus grand nombre de chiffres, adoptons la durée unique de 4 heures pour toutes températures entre 750° et 1.100° C.

Les taux de solubilisation dans l'acide à 5 gr. SO^4H^2 par litre seront seuls considérés, ou ce qui revient au même, ceux découlant du dosage avec le cyanure de potassium.

On obtient le tableau n° 39 suivant et le graphique 33.

Tableau n° 39

TAUX DE SOLUBILISATION APRÈS 4 HEURES DE DÉCALCINATION

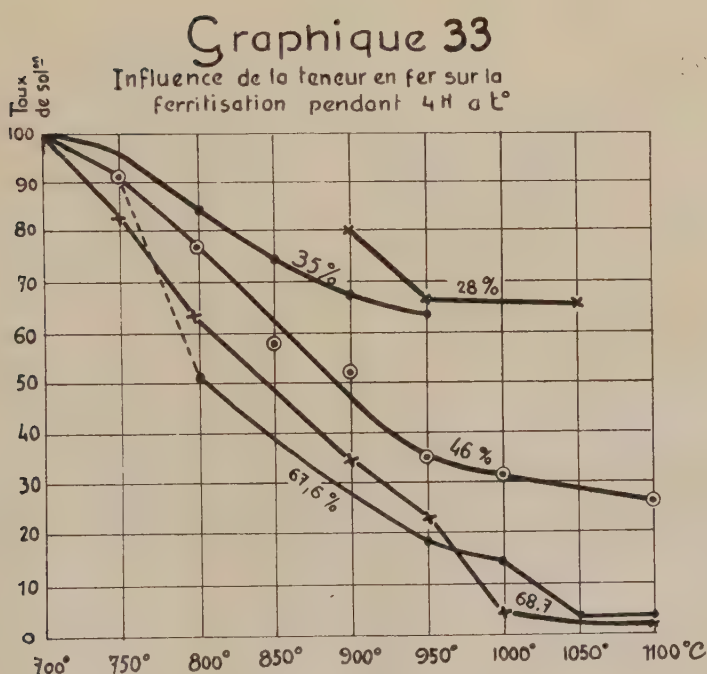
Températ.	$176 \text{ Fe}^2\text{O}^3 + 5 \text{ SO}^4\text{CuH}^2\text{O}$	$176 \text{ Fe}^2\text{O}^3 + 5,12 \text{ CuO}$	$\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{CuO}$	$\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2 \text{ CuO}$	$\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3 \text{ CuO}$
	%	%	%	%	%
750°	94,5	83,3	91,0	96,4	—
800°	51,5	64,0	78,4	84,3	—
850°	38,9	—	57,0	74,7	—
900°	29,6	34,7	51,3	67,5	79,9
950°	18,6	23,3	35,0	63,6	75,9
1000°	15,2	4,6	32,1	—	—
1050°	4,3	—	—	—	75,4
1100°	4,3	1,6	25,8	—	—
Fe %	67,6	68,7	46,6	35,0	28,0

Il est clair que l'augmentation de la teneur en fer provoque un abaissement sensible du taux de solubilisation, exception faite pour le premier essai à 750° du mélange $176 \text{ Fe}^2\text{O}^3 + 5 \text{ SO}^4\text{CuH}^2\text{O}$ qui n'est pas comparable aux autres. Les raisons en ont été exposées.

Quelques anomalies pour trois autres chiffres de la colonne :
 $176 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5,12 \text{ CuO}$ qui ont été également discutées.

La conclusion de cette comparaison est celle qui a été faite par les auteurs déjà cités qui ont travaillé la question du ferrite de zinc (RALSTON, U. C. TANTON...) :

Le fer est le pire ennemi du cuivre.



CHAPITRE IV

Action de Fe_2O_3 sur ZnO et CuO mélangés à 900°C

Comment se partage la ferritisation lorsqu'au lieu d'un seul oxyde, CuO , on a, en présence de Fe_2O_3 , un mélange des deux oxydes : zinc et cuivre ?

Autre précision : cette investigation ayant pour but de jeter quelque lumière sur la probable co-existence des deux ferrites dans un résidu de pyrite cuivreuse, on a préparé un mélange ternaire se rapprochant de la composition suivante :

1,20 % Cu 2 % Zn 60 % Fe

qui est sensiblement celle d'un résidu de pyrite.

Soit encore :

Ou les proportions
centésimales
suivantes :

CuO = 1,52 %	CuO = 1,70 %
ZnO = 2,50 %	ZnO = 2,80 %
Fe $_2$ O $_3$ = 85,60 %	Fe $_2$ O $_3$ = 95,50 %
89,62 %	100,00 %

Le mélange broyé pour passer au tamis n° 100, est agité pendant deux heures pour assurer son homogénéité.

L'examen analytique devant se faire avec la solution de cyanure la séparation du ferrite de zinc aura-t-elle également lieu ?

En effet, la question peut se poser étant donné que dans toutes les études sur le ferrite de zinc, le réactif approprié pour la dissolution du ZnO en excès, est, pour la plupart des auteurs, la liqueur de Low (*). Cette liqueur laisse inaltérés le ferrite et le silicate de zinc.

On a vérifié que la solution de cyanure à 8 % dissolvait entièrement, à l'ébullition, l'oxyde de zinc du sulfate, même calciné à 950°C . pendant 3 heures.

La liqueur de Low, selon quelques auteurs américains dont OLDRIGHT-NICONOFF et HULTGREN, conduit à des erreurs par suite de la perte de solubilité du ZnO chauffé à haute température.

OLDRIGHT ajoute qu'il faut répéter plusieurs fois les extractions par la solution de Low et prolonger l'ébullition pour dissoudre tout l'oxyde libre d'un mélange avec ferrite.

(*) Voir la composition de la solution de Low à la page 49.

C'est un peu pour cette raison que l'on préfère la méthode de dosage par l'acide à 100 gr./l. qui en outre répond mieux au but industriel.

Enfin, une vérification a été faite sur une préparation de ferrite de zinc obtenu par calcination à 950° C., pendant 2 heures, d'un mélange des oxydés ZnO et Fe^2O^3 selon la proportion : $2 \text{ ZnO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$.

Le mélange initial renfermait : 40,30 % de zinc soluble dans la solution de KCN.

Après une heure de chauffage, le mélange avait perdu 3,4 % de son poids. Il est broyé et homogénéisé puis enfourné pendant encore 1 heure à 950° C.

Au défournement, on n'a pas constaté de variation de poids.

Le produit contient 20,76 % de zinc soluble dans la liqueur de Low, contre 20,54 % soluble dans KCN.

La macération avec la liqueur de Low a été prolongée à 110° pendant 3 heures. Après lavage, filtration et légère calcination du filtre, on a déterminé le poids restant de l'insoluble qui représente le ferrite et l'oxyde de fer en excès.

On a trouvé 0 gr. 740 pour 1 gramme en analyse. Ce chiffre confirme sensiblement la teneur de 20,76 % en zinc soluble.

L'insoluble a été traité par 250^{cc} de liqueur de cyanure de sodium à 8 %, à l'ébullition, pendant 20 minutes dans le but de déterminer si le ferrite de zinc était, ou non, sensible à une solution faiblement alcaline.

Le résidu de l'extraction, calciné, pèse 0 gr. 738 ; un deuxième traitement identique a donné un résidu pesant 0 gr. 737.

On conclut que le ferrite de zinc, comme le composé de cuivre, est insoluble dans la solution de cyanure. D'où un autre moyen de séparation du ferrite d'un mélange avec ZnO libre.

Essai

Le mélange ternaire a été porté pendant 3 heures à 900° C., dans un courant d'air sec (50 l./h.) puis analysé par les deux méthodes : cyanure et acide à 100 gr./l.

Les résultats sont les suivants :

Changement de poids = — 1 %			
Cu sol. KCN	=	0,80 %	Cu sol ac. 100 gr./l. = 1,15 %
Cu insol. KCN	=	0,71 %	Cu insol acide = 0,35 %
Cu total	=	1,51 %	Cu total = 1,50 %
Sol ^{on} du cuivre	=	53,0 %	Sol ^{on} du cuivre = 76,8 %

Zinc sol. KCN	= 0,495 %	Zinc sol. acide	= 0,62 %
Zinc insol. KCN	= 1,465 %	Zinc insol. acide	= 1,36 %
Zinc total	= 1,96 %	Zinc total	= 1,98 %
Sol ^{on} du zinc	= 25,30 %	Sol ^{on} du zinc	= 31,40 %

Discussion

Rapprochons ce taux de solubilisation du cuivre (par KCN) (53 %) de celui obtenu en chauffant à 900° C. pendant 4 heures — donc un heure de plus — le mélange Fe^2O^3 et CuO en proportions telles que Cu total soit égal à 1,20 %, avec Fe = 68,7 % (tableau n° 38), c'est-à-dire avec le même rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{Fe}}$ que dans l'essai présent, mais sans oxyde de zinc.

On avait réalisé un taux de solubilisation de 34,7 % (dosage acide à 5 gr./l. qui donne sensiblement le même chiffre que le dosage par le cyanure).

La présence du zinc a pour conséquence une augmentation du taux de 18 % parce que Fe^2O^3 neutralise une partie de sa fonction acide avec ZnO à réaction plus basique que CuO .

Il semble d'ailleurs que le ferrite de zinc soit de formation plus rapide que le ferrite de cuivre. Les auteurs américains parviennent en effet, à 100 % de ferritisation par chauffage à 900° C., ce qui ne se produit pas pour le ferrite de cuivre.

Quant à l'action des adjuvants des deux ferrites, zinc et cuivre, préparés séparément à la même température et dans les mêmes conditions, le ferrite de zinc sera plus aisément détruit que l'autre.

Nous nous appuyons sur les travaux étrangers concernant le composé zincique pour exprimer cette opinion, par comparaison à nos recherches. Une investigation directe sur le ferrite de zinc est projetée.

Quant à l'extraction du cuivre par un acide à 100 gr./l., le résultat obtenu de 76,8 % est remarquable si l'on tient compte des conditions de la calcination.

En somme. — La présence du zinc, conjointement à l'oxyde de cuivre, joue un rôle de modérateur de ferritisation vis-à-vis du cuivre.

L'action de Fe^2O^3 se porte de préférence sur ZnO , moins sur CuO qui est ainsi protégé de l'agressivité de l'oxyde ferrique.

SEPTIÈME PARTIE

Le ferrite de cuivre dans l'Industrie

Deux cas à considérer :

- Les concentrés de flottation
 - Les pyrites cuivreuses.
-

CHAPITRE I

Les concentrés de flottation

A cause de la quasi-stérilité du sous-sol français en minerais sulfurés à haut titre, simples comme le chalcoppyrite et la bornite ou complexes, comme ceux renfermant du bismuth, de l'arsenic, à côté des métaux précieux, le traitement industriel de ces minerais en France est resté en retard sur les procédés développés aux Etats-Unis principalement depuis 1930.

On continue, en effet, à enrichir progressivement le minéral concentré de cuivre, par une série de fusions au four à cuve, selon la méthode de la fusion pyriteuse abandonnée aux Etats-Unis depuis les progrès réalisés dans l'hydrométallurgie des résidus de concentrés grillés.

Les Américains, grâce surtout aux perfectionnements apportés dans l'hydraulique qui leur fournit une force motrice à très faible prix de revient, produisent sans difficulté du cuivre électrolytique à 99,9 % de pureté, cuivre extrait des concentrés.

Le grillage se fait dans des fours mécaniques à plusieurs soles, type Wedge, à faible température, 600°-700°, selon CARL

F. FLOE et DRUCKER, sans pouvoir éviter la formation du ferrite, prétend-on (*).

Le concentré examiné par ces auteurs provient de bornite de l'Index Copper Company, et de l'Utah Copper Company qui titrent respectivement :

Cu = 29	et	33 %
Fe = 25	et	28 %
S = 26	et	32 %

(en plus, or et argent).

Certains concentrés atteignent même 45 % Cu.

Le lessivage est ensuite fait avec l'acide à 100 gr./l.

D'autres installations préfèrent le four Mac Dougall qui donne moins de poussières parce qu'il peut traiter des concentrés plus grossiers. Généralement, il faut prévoir un chauffage préliminaire des soles par un brûleur à huile (F.S. WARTMAN) ⁽⁴⁸⁾. C'est, autrement, ce qu'on appelle le « Flash-Roasting » qui, par les hautes températures engendrées, est une cause à l'inévitable formation du ferrite.

Le chauffage brusque avive l'oxydation des particules très fines de sulfure qui brûlent instantanément, « dans un éclair ».

Dégagement calorifique intense qui favorise la ferritisation.

Dans le vieux procédé par fusion avec la pyrite en vue d'obtention d'une matte cuivreuse, le ferrite a-t-il des chances de se produire ? Quelle est la composition de la matte ?

Elle a été longtemps considérée comme un simple mélange des sulfures de fer et de cuivre : Cu^2S et FeS , les seuls stables aux hautes températures.

Pour ALLAN GIBB et PHILIP ^(a), la matte commerciale contiendrait du cuivre métal, soluble dans FeS en excès ainsi que dans le sulfure : $5 \text{ Cu}^2\text{S}$, FeS ; mais, la plupart des chercheurs sont d'accord pour reconnaître avec MOSTOVICH ^(a) que l'oxygène est fixé au fer à l'état de ferrite de fer, Fe^2O^3 , FeO .

Au surplus, selon l'allure du refroidissement, il peut se dégager du cuivre métallique aux dépens des composés sulfurés simples et des composés sulfurés supérieurs du cuivre et du fer (AVETISIAN) ⁽⁶⁹⁾.

Enfin, HILPERT R.S., MAIER K.H. et HOFFMANN A. ⁽⁷⁷⁾ signalent

(*) Nous n'approuvons pas cette opinion.

(a) Cités par AVETISIAN ⁽⁶⁹⁾.

la formation de sulfo-magnétites $\text{FeS}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ lorsque le sulfure ferreux est en réaction avec l'oxyde ferrique. Il est probable que les sulfures de cuivre réagissent de la même manière sur Fe^2O^3 et à l'abri de l'air, pour former des spinelles, très difficilement solubles dans l'acide sulfurique dilué.

On se propose, dans une prochaine étude, d'examiner les conditions de formation de la sulfo-magnétite de cuivre et sa solubilité dans les réactifs étudiés dans ce travail.

La présence des composés sulfurés nous incite à croire à l'absence de ferrite de cuivre dans une matte.

On a vérifié cette opinion en soumettant à l'analyse une matte première broyée pour passer au tamis n° 100.

Cet échantillon renfermait :

Cu	(s. sec) =	4,08 %	
Fe	(s. sec) =	47,0 %	En plus :
S	(s. sec) =	27,00 %	Or, Argent, Bismuth
Gangue	(s. sec) =	0,51 %	(non dosés)

Le traitement de cette matte par la solution de cyanure de sodium a dissous :

Cu (sol. NaCN) =	3,91 %	Fe sol. NaCN =	10 %
------------------	--------	----------------	------

Il reste :

Cu insol.	=	0,17 %	Fe insol. NaCN =	37 %
-----------	---	--------	------------------	------

Par l'acide sulfurique à 100 gr./l., SO^4H^2 , aucun sel de cuivre n'est dissous.

Il faut donc conclure à l'absence de ferrite de cuivre.

Le cuivre se trouve essentiellement engagé sous forme de sulfure (95,5 % du cuivre total) dont il n'a pas paru nécessaire, dans le cadre de cette étude, d'en déterminer la formule. Pour doser le soufre lié au sulfure, la méthode indiquée par AVETISIAN ⁽⁶⁹⁾ est de beaucoup la plus recommandable.

Et il reste une faible quantité de cuivre métal (0,17 %), qui vient confirmer les observations faites par ce même auteur (voir page 194) sur la composition de la matte.

On a voulu connaître l'influence d'un courant de gaz sulfureux à 4 % SO^2 et d'un malaxage, à l'acide suivi de torréfaction à 500° C. dans un courant d'air comme il a été pratiqué pour décomposer le ferrite.

Le grillage dans l'air pur (50 l./h.) à 700° C. d'une charge de cette matte, pendant 7 heures, temps déterminé par la disparition du gaz SO² en queue du four (dosage à l'iode) a servi de témoin.

Un autre grillage dans les mêmes conditions a été suivi d'un séjour d'une heure dans un courant gazeux dosant 4 % SO² dans le même débit total d'air et de SO².

On a obtenu les résultats suivants :

Grillage dans l'air pur à 700° (7 h.)	Grillage dans l'air pur à 700° suivi de raffinage sulfureux (1 heure)
S sol. eau pure = 1,96 %	2,63 %
S total = 2,69 %	2,75 %
Sol ^{on} du cuivre = 74,0 %	95,7 %

La solubilisation du cuivre est déterminée par dosage dans l'acide à 100 gr./l.

En outre, le dosage du cuivre soluble dans l'eau chaude a donné respectivement :

Cu sol./Cu total	64,0 %	84,9 %
------------------	--------	--------

Amélioration très accentuée grâce au gaz sulfureux. Le taux de solubilisation augmente de 21,7 %

Au cours de l'examen du ferrite dans un courant à 4 % SO² à la température de 500° C., on a vu que 32,6 à 35,4 % du cuivre pouvait être sulfatisés. On s'attendait donc à un gain de solubilisation semblable pour la matte examinée. Néanmoins, le sens de l'amélioration est vérifié.

Par traitement à l'acide sulfurique à 50° B^e en proportion de 10 % de matte, malaxage, puis raffinage à 500° C. pendant 2 heures, avec un brassage au milieu de cette durée, on a obtenu :

S soluble	= 3,90 %
S total	= 3,98 %
Solub ^{on} du cuivre	= 99,0 % (dans l'acide à 100 gr./l.)
Cu sol. eau/Cu total	= 91,2 %
Fer sol. eau	= 1,80 %

On réalise ici la sulfatation de la quasi totalité du cuivre avec 91,2 % de solubilisation dans l'eau, soit un gain de 25 % sur le taux de solubilisation grillage dans l'air.

Or, dans le cas du malaxage du ferrite par l'acide, et pour une

durée de 2 heures de torréfaction, le maximum est atteint à 700° C. avec 81,5 %.

Il apparaît bien que pour chaque catégorie de minerai une étude soit nécessaire.

Par conséquent, bien que la formation du ferrite de cuivre à 700° C. ne soit pas à craindre, l'adjonction de gaz sulfureux ou le malaxage acide permettent de solubiliser presque complètement le cuivre contenu dans une matte première.

Notre investigation s'arrête là pour ce qui est relatif aux mat-
tes. D'autres recherches sont en cours ; elles feront l'objet de comptes rendus séparés.

Donc, pas de ferrite de cuivre dans la matte première, mais inévitable formation dans le grillage des concentrés de flottation aux températures élevées du « Flash-Roasting », lorsque les oxydes sont en présence.

Pour le combattre, il est certain que, d'après ce qui vient d'être fait, il est préférable de chercher à éviter sa formation dès la naissance plutôt que d'avoir à faire un deuxième traitement lorsqu'il a été créé.

L'emploi du gaz sulfureux, variable avec la température maxima du four, est le plus recommandable, parce qu'il n'introduit aucune matière étrangère au minerai.

Mais, lorsque cette température maxima dépasse 900° C., il est indispensable de faire un deuxième traitement à température plus modérée, et elle se situe autour de 700° C., avec tous les adjuvants examinés, sauf la chaux qui provoque une dépense supplémentaire d'acide et qui n'agit pas sur le ferrite formé.

CHAPITRE II

Les pyrites cuivreuses

Les pyrites cuivreuses, espagnoles ou française, renferment de 1 à 2 % de cuivre total et le double de zinc total. Par grillage dans les fours industriels, on obtient un résidu contenant de 1,40 à 2,8 % de Cu total, le double de zinc et environ 60 % de fer total.

On a vu (p. 188) que l'insolubilisation du cuivre était directement fonction de la masse de fer mais qu'elle ne se produisait qu'au-dessus de 700° C.

Pour que le ferrite puisse se former, il faut, par conséquent, que sur la sole où Fe^2O^3 et CuO existeront à l'état libres, la température soit supérieure à 700° C.

Le réglage du four a précisément pour but de griller au maximum le soufre des sulfures en laissant un résidu dans lequel le cuivre sera sous une forme lessivable.

Une température de 700° C. sur la dernière sole donne lieu à des mécomptes ; mais elle est l'indice d'une désulfuration insuffisante. Or, la présence de SO^2 ou de sulfure de fer en ignition dans un mélange d'oxydes ferrique et cuivrique retarde la ferritisation.

Les effets préventifs sont accrus par le brassage régulier, plus fréquent dans un four industriel que dans les essais exposés où il n'a été fait que toutes les 15 minutes.

Au surplus, le minerai n'est pas à la finesse 100 % au tamis n° 100 et la présence du zinc est un palliatif.

Autre argument, qui complète cette discussion en défaveur de la production de ferrite dans un four normal, c'est le résultat des expériences faites avec la chaux.

Dans un résidu de pyrite, le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Cu}}$ est de l'ordre de 0,7 à 0,80. On a vu que la présence de chaux, dans un mélange d'oxydes ferrique et cuivrique où le rapport est 0,88, peut permettre d'élever sans danger la température jusqu'à 800° et même 900° (essai de 1 heure).

Il sera peu question de la présence de $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ ou SO^4Fe dont la dissociation apporte également des effets modérateurs à 700°, parce que leur action est trop passagère.

Enfin, on a vu combien les réactions entre poudres fines

étaient relativement lentes et très irrégulières au point que pour obtenir un ferrite assez pur, il a fallu incorporer un fort excès de cuivre par rapport au fer ($\frac{\text{Cu}}{\text{Fe}} = 1,14$) alors que dans un résidu ce rapport atteint à peine 0,02.

Cependant, lorsqu'on indique la température de 700°, on entend la température relevée par une canne pyrométrique plongée dans les gaz. Il faut remarquer que c'est au moment de la chute d'un étage sur un étage inférieur, par exemple de la 7^{me} sole à la 8^{me} sole où, normalement, le sulfure de fer n'existe plus ou pratiquement plus, et où les oxydes sont en contact, que la température est très supérieure à celle indiquée par le pyromètre. On constate, en effet, des pluies d'étincelles, activées par l'abondance d'air sur oxygéné. Ces étincelles sont productrices de températures instantanées indésirables que l'on pourrait limiter en obstruant les rentrées d'air par la base du four.

HAMILTON va jusqu'à soutenir que lorsque le bras passe sur le minerai — en l'espèce blende — le pyromètre plongé dans le minerai indique seulement 640° à 700°, alors que la surface de la couche est assez chaude pour provoquer la fusion du résidu qui se présente ensuite sous forme de petites billes.

Toutes ces considérations inclinent à penser qu'un four à pyrite normal ne produit pas de ferrite contrairement à toutes les idées préconçues faites sur le sujet, idées d'ailleurs apparemment justifiées par des résultats analytiques basées sur une méthode insuffisante.

On a voulu se rendre compte de l'exactitude de l'opinion établie d'après ce travail et on a examiné un résidu de pyrite Sain-Bel cuivreuse qui a donné, industriellement traité, un taux de récupération de cuivre de : 72,37 %.

Ce résidu convenablement grillé à 1 % de soufre total renferme :

Zinc total = 1,94 %

Cuivre total = 1,74 %

échantillon dont l'analyse a été indiquée à la page 79.

Les éléments solubles dans l'eau tiède, par épuisement rapide sur büchner à la trompe à vide sont :

(1)	Cu soluble eau	= 0,715 %
	Zinc soluble eau	= 1,20 %
	Fe soluble eau	= 0,30 %

faisant ressortir un taux de sulfatation du cuivre égal à 41,1 % et 61,8 % pour le zinc.

En suivant la méthode industrielle, qui est proposée ci-après, comme devant donner des résultats comparables au travail de l'atelier du lessivage, on obtient :

(2)	Cu sol. acide 100 gr./l.	= 1,28 %
	Fe sol. acide 100 gr./l.	= 1,43 %

chiffres qui donnent un taux de solubilisation de 73,5 %.

Cette méthode est la suivante :

Méthode proposée

50 gr. de résidus broyés au tamis 100, sont mis en contact avec 33 cm³ d'acide à 80 ou 100 gr./l. (7° à 8° B^e) pendant 36 heures. Addition d'eau, filtration et lavages. Dosage, sur partie aliquote, du cuivre et du fer.

L'extraction au cyanure de la partie précédemment épuisée à l'eau tiède pour la détermination du cuivre soluble eau donne :

(3)	Cu sol. KCN = 0,615 %
	Zn sol. KCN = néant
	Soit : Cu sol. (eau + KCN) = 1,32 %

Par l'emploi combiné de l'eau et de KCN, on a dissous : SO⁴Cu, CuO, Cu²O, Cu²S en laissant insolubles ferrite, chalcoppyrite, cuivre.

Le taux de solubilisation est = 75,8 %.

Enfin, en essayant la macération dans un acide à 30 %, recommandé par TANTON comme devant dissoudre tout le ferrite, ce qui n'a d'ailleurs pas été confirmé dans notre examen (p. 180), on obtient, en traitant 50 gr. de résidu broyés au tamis 100 par 500^{cc} d'acide à 30 % à 18° C. :

(4)	Cu sol. acide 30 % = 1,33 %
	Fer soluble = 2,86 %

Le taux de solubilisation s'élève à 76,4 %, sensiblement égal à celui obtenu par la méthode au cyanure.

L'identité des deux méthodes (3) et (4) détruit l'hypothèse de l'existence du ferrite dans l'échantillon examiné.

En outre, l'acide à 30 % n'a pas la propriété de dissoudre le Cu²S et il ne pourrait l'acquérir qu'à la condition d'une teneur en fer soluble atteignant 26 % afin d'avoir dans le volume nécessaire à l'analyse : 26 gr. Fe ferrique par litre.

Cette teneur en fer est conditionnée par la préparation de la liqueur de sulfate ferrique à 96 gr. (SO⁴)³Fe² par litre recom-

mandée par le « Bureau of Mines » de Washington pour dissoudre Cu métal ou combiné au sulfure Cu^2S . Encore faudrait-il la température de l'ébullition (BUTLER) ⁽⁵¹⁾.

Sous quel état se trouve alors le cuivre insoluble dans ces divers réactifs dont le pourcentage s'élève à environ 24 % ?

La chalcopirite ne paraît pas soluble dans la solution de sulfate ferrique indiquée ci-dessus. Il n'a pas été possible d'étudier ce minerai qui nous aurait été envoyé sur demande par les Universités Américaines si le transport des marchandises avait été libre dans une époque où les préoccupations sont d'un autre ordre.

L'extraction du résidu épuisé par le cyanure est ensuite effectuée par la solution de sulfate ferrique selon la méthode américaine (p. 59).

Elle donne une teneur en cuivre de : 0,21 % et il reste un insoluble qui ne peut être que la chalcopirite dont l'analyse indique : $\text{Cu \%} = 0,22 \%$.

On a par conséquent la somme suivante des éléments dosés séparément :

$$\begin{array}{ccccccc} 1,32 & + & 0,21 & + & 0,22 & = & 1,75 \% \\ \text{(eau + cyanure)} & & \text{(sulfate ferrique)} & & \text{(insoluble)} & & \\ \text{Dosage direct} & & & & & & = 1,74 \% \end{array}$$

Comment expliquer la présence de ce cuivre métal qui aurait ainsi échappé pendant tout le séjour dans le four à l'action de SO^2 ?

REINDERS et GOUDRIAN ⁽⁷⁵⁾ concluent, d'après leur vérification, que les trois phases : Cu^2S , Cu^2O et Cu constituent avec la phase gazeuse SO^2 un équilibre très stable et parfaitement défini ; mais grâce à la production de SO^3 par action catalytique des oxydes de fer, Cu devra être normalement sulfatisé dans le four.

A moins que cette fraction, enrobée dans une gangue siliceuse riche comme celle que l'on rencontre dans cette catégorie de pyrite, n'ait échappé à ces réactions. Le broyage au tamis 100 aurait ainsi pu libérer ce cuivre insoluble.

Dans le cas d'un four déréglé, caractérisé par un déplacement de la zone de désulfuration active, donc par des températures élevées sur la 8^{me} sole (750-800°) avec tombées de résidus rouges dégageant des fumées chargées de gaz SO^2 , le ferrite de cuivre n'est pas à redouter.

Il suffit, en effet, d'une concentration sulfureuse de l'ordre de 4 % dans l'étage pour tolérer la température de 800° C. et même 900°, pendant 1 heure, sans crainte de ferritisation « instantanée » lorsque le sulfure de fer, par exemple, rapidement oxydé par l'en-

trée d'air pur, aura été transformé en Fe^2O^3 et se trouvera juxtaposé à l'oxyde de cuivre. En outre, le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}}$ intervient pour empêcher la ferritisation.

Mais, généralement, le cuivre insoluble dans l'acide du lessivage, se trouve en majeure partie engagé sous forme de Cu^2S .

La perte est irrémédiable, à moins d'avoir recours, comme un essai nous l'a démontré, au malaxage acide suivi de torréfaction entre 500° et 700° C. pour sulfatiser 90 % du cuivre insoluble du sulfure.

Enfin, dernière observation. Pour la détermination des sels solubles de cuivre, la méthode par l'acide à 100 gr./l. à froid, et avec 36 heures ou 2 jours de macération, est celle qui donnera des chiffres exacts, les plus conformes à la réalité industrielle et les plus rapprochés de la méthode technique au cyanure.

Par l'acide à 5 gr./l. SO^4H^2 et avec une nuit seulement de macération, les taux obtenus sont insuffisants à cause des sels étrangers de chaux, de fer, de zinc, de magnésie qui immobilisent l'acide introduit et destiné à dissoudre les sels de cuivre.

En fait, pour l'une des méthodes courantes dans l'industrie (*) la quantité d'acide mis est insuffisante pour la dissolution de tous les sels solubles (2 gr. 5 de SO^4H^2 pour 50 gr. de résidus à 1,33 % de cuivre soluble).

Si l'on fait le bilan de l'acide requis par chaque élément soluble on trouve qu'il faudrait mettre en jeu : 3 gr. 606 d' SO^4H^2 au lieu de 2 gr. 5 indiqués (voir page 79).

Le taux de solubilisation qui sera obtenu avec 2 gr. 5 SO^4H^2 sera trop faible et l'on sera tenté de supposer la formation de ferrite de cuivre alors que la seule forme insoluble importante est le sulfure.

On sera également porté à assimiler au ferrite insoluble, l'oxyde de cuivre surchauffé, difficilement soluble dans un acide à 5 gr. SO^4H^2 par litre.

Il y a donc nécessité à adopter la méthode qui met la détermination du taux de solubilisation complètement à l'abri de ces incertitudes ; celles-ci peuvent avoir des conséquences inattendues dans l'interprétation industrielle des résultats.

Nous insistons particulièrement sur ces conclusions parce que la confusion a été faite.

(*) Voir méthode 2, page 78.

CHAPITRE III

Application projetée du ferrite de cuivre

La présence simultanée de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de fer dans le ferrite de cuivre peut laisser envisager son utilisation comme catalyseur de certaines réactions.

Evidemment, il ne s'agit pas ici de celles qui interviennent dans la Grande Industrie Minérale puisque le ferrite de cuivre est détruit très rapidement par les acides forts.

Nous voyons plutôt son emploi dans l'Industrie des Corps Gras et particulièrement dans l'hydrogénation des huiles en vue de l'obtention de glycérides concrets (beurres, graisses ou suifs).

Cette question n'est pas nouvelle. On sait, et la conférence du professeur P. RIVALS (1914) l'explique clairement, que l'hydrogénation complète donne des suifs plus concrets que les suifs naturels et que l'on peut, par hydrogénation des huiles marines, l'huile de baleine par exemple, à la fois supprimer l'odeur nauséabonde des acides non saturés et obtenir un suif ayant une application directe dans la savonnerie et la stéarinerie.

Les procédés de durcissement par catalyse font l'objet de nombreux brevets, la plupart étrangers, bien que les principes aient été étudiés en France (SABATIER et SENDERENS).

Nous voudrions jeter ici les bases d'une étude, qui n'a pu être faite sur place, mais qui sera tentée ultérieurement dans les laboratoires de l'Institut Technique Supérieur de Marseille. Nous proposons de remplacer les catalyseurs employés — notamment celui au sous-oxyde de nickel (brevets ERDMANN en Angleterre et BEDFORD et WILLIAMS en France) par le ferrite de cuivre qui nous paraît réunir les conditions nécessaires de robustesse, à la température probable de la catalyse (250°-300°).

Il nous semble que, puisque l'oxyde de fer ou l'oxyde de cuivre ont donné des résultats semblables au catalyseur au sous-oxyde de nickel, le ferrite de cuivre puisse être employé avec succès (avec une certaine adaptation).

Nos premières expériences effectuées avec un ferrite préparé à 950° et de l'huile de lin, à 230° C., dans un flacon parcouru par un courant d'hydrogène, dont le débit était mesuré par un fluxmètre, n'ont pas répondu à notre attente.

D'autres essais, effectués avec un ferrite préparé selon la méthode américaine ⁽¹⁾, ont donné les résultats suivants :

Huile initiale = huile de lin : indice d'iode = 152

Huile obtenue après 6 h. d'hydrogénation : indice d'iode = 123

Débit horaire d'hydrogène : 50 l./h. à la température de 230° C.

L'huile obtenue est noirâtre et plus visqueuse après filtration que l'huile originale. Elle ne renferme pas de cuivre.

Elle ne devient parfaitement fluide qu'à 25° C.

Evidemment, un examen de la viscosité aurait été désirable pour fixer par des chiffres la valeur de la fluidité. Nous n'avons pu le faire encore au moment où ce mémoire est sous presse.

La vitesse de la réaction n'est pas très grande si on compare le résultat ainsi obtenu à celui réalisé avec le catalyseur préparé à partir de formiate de nickel qui nous a donné, dans les mêmes conditions d'installation, un suif ayant un point de solidification de 42° C., après 4 heures d'hydrogénation.

Dans cette dernière expérience, on a mis en œuvre : 9,2 gr. de nickel pour 100 gr. d'huile et dans la première, le poids de cuivre mis en présence de 100 gr. d'huile a été de 3,9 gr. seulement.

Nos préférences vont vers l'hydrogénation sous pression.

Ces premiers résultats nous laissent augurer la réussite. Des expériences prochaines permettront de conclure plus sûrement.

Après avoir cherché à combattre le ferrite de cuivre, en vue de la récupération du cuivre, ce serait là le moyen d'obtenir sa réhabilitation.

(1) C'est-à-dire par précipitation par voie humide des deux hydroxydes de fer et de cuivre par la soude, dans un mélange approprié pour avoir initialement : $2 \text{ CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, et chauffé à 120° C).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

De ce travail, il résulte les points suivants dûment établis par nous :

- 1° Dans la préparation du ferrite de cuivre par voie sèche, l'origine des deux oxydes, cuivrique et ferrique, mis en présence, joue un rôle de première importance dont il faut tenir compte avant de faire toute comparaison.

Les deux oxydes jouissent de propriétés différentes selon leur mode d'obtention et la température à laquelle ils ont été calcinés avant d'être mis en contact.

- 2° CuO obtenu par voie humide est intégralement solubilisé à l'ébullition par la solution de cyanures alcalins à 80 gr. par litre, qu'il ait été ou non porté aux températures élevées (950°).

Tout comme l'oxyde de cuivre provenant de la décomposition thermique du sulfate de cuivre à 850° C., il perd, par calcination, une partie de sa solubilité dans les réactifs suivants :

Ammoniaque, Liqueur de Low, carbonate d'ammoniaque ammoniacal à froid et à chaud,
et acide sulfurique à 5 gr. par litre de SO_4H^2 à froid.

L'insolubilisation dans ces réactifs est progressive ; elle est fonction de la température de calcination.

- 3° Mêmes constatations analytiques pour Cu^2O .

Ces oxydes — CuO et Cu^2O — quelles que soient leurs origines, sont entièrement solubles dans la solution de cyanures alcalins.

- 4° Toute méthode analytique basée sur leur solubilité dans des réactifs autres que la solution de cyanures alcalins conduit à les confondre avec le ferrite de cuivre qui y est insoluble, et, de ce fait, est incorrecte.

Nous avons fait un examen critique des méthodes industrielles, dont nous avons pu avoir difficilement connaissance.

- 5° Accessoirement, nous avons déterminé qu'il fallait porter le sulfate de cuivre à 860° C. pour le dissocier complètement dans un faible courant d'air sec (50 l./h.).

- 6° L'oxyde ferrique a une activité différente vis-à-vis de CuO , selon son mode de préparation.

Nous avons examiné les préparations suivantes d'oxyde ferrique.

Voie humide et voie thermique à partir de :

Monosulfure de fer, sulfates ferreux et ferrique, nitrate et chlorure ferriques.

C'est ce dernier qui est le plus agressif à 900°C ., seule température étudiée.

- 7° Nous avons trouvé qu'il fallait chauffer à 700°C ., les sulfates ferreux et ferrique pour les décomposer entièrement dans un faible courant d'air sec et qu'il fallait élever la température jusqu'à 800°C . pour chasser l'eau d'hydratation de l'hydrate ferrique.

- 8° L'oxyde ferrique rouge, non calciné, mélangé avec du ferrite de cuivre, devient magnétique par calcination dans un courant d'air à 900°C ., sans que l'oxyde ferrique ait subi de transformation chimique. Nous pensons que ce magnétisme est développé par la présence de CuO .

Il s'ensuit que la séparation magnétique du ferrite seul d'un tel mélange n'aboutira pas.

- 9° Du point de vue analytique, nous avons démontré que le dosage du cuivre soluble d'un résidu de pyrite grillé exigeait une quantité d'acide et une durée de macération supérieures à celles couramment employées.

L'acide à 5 gr. par litre de SO^4H^2 ne convient pas pour les résidus; mais, pour des mélanges destinés à la préparation de ferrite, il conduit aux mêmes résultats que le dosage technique au cyanure.

- 10° La solubilité du ferrite de cuivre augmente avec la concentration sulfurique de l'acide; mais, un acide à 300 gr./l. ne dissout que 38 % de Cu à froid, contrairement à une opinion courante.

- 11° Un mélange équimoléculaire des deux oxydes ne permet pas d'obtenir la ferritisation complète de CuO , même aux températures élevées. Le ferrite ainsi obtenu, après purification, renferme seulement 15,85 % de cuivre (soit une pureté de 59,75 %).

- 12° Des mélanges étudiés, ce sont ceux où CuO entre en fort excès qui donnent les taux de ferritisation les plus élevés.

Par exemple : 82 % pour les mélanges : $2 \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $3 \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

La réaction est excessivement vive durant les trente premières minutes ; en prolongeant le chauffage, la ferritisation marque un ralentissement qui s'accroît avec le temps, même en recourant au brassage périodique, parce que les propriétés « actives », acide ou basique, des deux oxydes sont altérées par la surchauffe.

- 13° Nous avons indiqué comment obtenir, non sans difficultés, un ferrite épuré et démontré que la température de 700°C . était, dans tous les cas, affranchie du danger de ferritisation.

Par interpolation, on constate que la ferritisation commence à se manifester vers 725°C .. Elle se poursuit en fonction de la température, mais avec allure irrégulière dans le temps (effets de surchauffe).

- 14° Une pureté de 100 % n'a pu être atteinte même en travaillant à 1.050°C .. On est parvenu à 90,4 % de pureté à cette dernière température.

Toutes ces premières considérations tendent à démontrer que la production du ferrite de cuivre, à partir de poudres très finement pulvérisées, n'est pas aussi complète que celle réalisée par nos prédécesseurs qui ont travaillé sur des précipités d'hydrates cuivrique et ferrique.

- 15° Pour décomposer le ferrite formé, plusieurs procédés sont en présence :

Le malaxage avec l'acide à 50°Bé , en proportions convenables, suivi de torréfaction, permet de décomposer à 750°C . 85 % du ferrite. Par concassage, au milieu de la période de torréfaction, on peut porter à 88 % le taux de décomposition.

Enfin, en employant 3 molécules de SO_4H_2 pour 1 molécule de Cu , à 750°C . et avec concassage, on parvient à la désagrégation complète.

- 16° L'emploi de sulfates ferreux ou ferrique ne donne pas des résultats très encourageants.

On décompose à peine la moitié du ferrite (44,5 à 55,6 %) après 45 minutes de chauffage à 700°C .

Le procédé doit être appliqué avec ménagement au risque de le voir échouer.

- 17° On n'obtient aucune action bien avantageuse par le sulfate de chaux ni par la chaux, à 950° C., et à 1.000° C.. Le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Fe}^2\text{O}^3}$ détermine l'excès de chaux à incorporer.

Pour les valeurs du rapport égales à 0,475 et 3,15, la vitesse de décomposition est si faible qu'il n'est pas possible de prendre la réaction en considération.

- 18° Il n'en est plus de même si la chaux est ajoutée avant la formation du ferrite.

Elle s'oppose énergiquement à la ferritisation du CuO. Pour les valeurs 2 et 4 examinées du rapport, il n'y a aucune formation de ferrite à 800° C. et pratiquement pas à 900° C. après une heure de chauffage. Mais la conséquence d'une dépense supplémentaire d'acide au lessivage, peut limiter l'application du procédé dans le domaine économique.

- 19° Employé à raison de 80 % de ferrite, le bisulfate de sodium détruit rapidement le ferrite.

96,3 % sont récupérés après 30 minutes de chauffage à 600° C.

L'action est régulière pour les températures allant de 600° à 750° C. et se manifeste pleinement après 30 minutes.

Malheureusement, le produit final est pris en masse obligeant à recourir à un concassage supplémentaire.

- 20° Par addition de pyrite crue, le ferrite subit une décomposition intéressante entre 550° et 650° C. avec maximum à 600° C.. Il y a d'abord scission de la molécule de ferrite en CuO et Fe^2O^3 , puis sulfatation par SO^3 .

La décomposition atteint 94 %.

- 21° La décomposition du ferrite par SO^2 a été faite pour deux concentrations : 4 % et 12 % pendant une heure sur deux ferrites différents préparés : l'un à 950°, l'autre à 1.050° C.

Les effets d'un courant gazeux à 4 % SO^2 sur le premier ferrite permettent de récupérer 84 % du cuivre à 750° C. et sans brassage.

En portant la concentration sulfureuse à 12 %, et en brassant, on parvient à pratiquement tout décomposer (97 %).

Nous avons montré qu'un ferrite préparé à 1.050° C. était plus réfractaire que celui préparé à 950° C.. La température de calcination du ferrite influence l'allure de la décomposition.

22° La calcination du mélange d'oxydes, dans un courant gazeux à 2 %, 4 %, 8 %, 12 % de SO^2 , peut se faire sans danger de ferritisation sous certaines conditions aux températures élevées.

A 800° C., et dans un gaz à 12 % SO^2 , l'oxyde de cuivre initialement incorporé dans le ferrite est complètement transformé en sulfate en 9 heures.

L'adjonction de SO^2 doit être faite avec discernement. A 950° C., nous avons démontré le rôle néfaste d'une forte concentration sulfureuse (12 %).

23° Le chauffage avec du charbon désagrège le ferrite, sans le dissocier entièrement, pour le mettre sous une forme plus apte au lessivage.

A 775° C., on atteint un taux de solubilisation de 80,4 %, mais les quantités de fer solubilisé par l'acide sont prohibitives.

24° Nous avons démontré le rôle catalytique de Fe^2O^3 sur la dissociation du sulfate de cuivre qui commence alors à 750° C.

25° Fe^2O^3 n'a aucune action sur le sulfate de cuivre jusqu'à 700° C.; au-delà, c'est l'action de Fe^2O^3 sur CuO en voie de formation.

26° La ferritisation est directement liée à l'importance de la masse de Fe^2O^3 .

27° Nous avons déduit, par examen de nos conclusions, et confirmé, par analyse, l'absence complète de ferrite dans une matte première et dans les résidus de pyrite cuivreuse.

28° Nous avons examiné le traitement d'une matte grillée, d'abord dans l'air pur, puis dans un courant sulfureux à 4 % et 700° C., qui donne un taux de solubilisation de 96 % environ. Enfin, par traitement avec l'acide à 50° Bé suivi de torréfaction à 500° C., on obtient un taux de 99,0 %.

20° Au sujet du zinc se trouvant dans certaines pyrites, nous avons montré comment il pouvait être un palliatif à la ferritisation du cuivre dans le four industriel, venant ajouter son action à celle de la chaux, de la pyrite et du gaz sulfureux pour protéger le cuivre.

Nous avons indiqué au début de ce travail comment une partie importante du cuivre et du zinc était insolubilisée au cours du traitement industriel de certains minerais. Nous avons montré comment on pouvait envisager la récupération du cuivre, soit en évitant la formation du ferrite dans le four, ce qui est préférable, soit par des traitements spécialement adaptés lorsque sa formation est inévitable (cas des concentrés de flottation).

Tous ces moyens ont une portée effectivement industrielle ; ils intéressent directement l'Economie Nationale.

Nous ne considérons pas ce travail comme achevé. Nous nous proposons de le parachever par l'étude, déjà largement amorcée, du rôle joué par le zinc, compagnon du cuivre dans bien des cas et, en particulier, d'élucider les points suivants :

- 1° Conditions de formation du ferrite de zinc à partir des oxydes, dans l'air pur, puis dans un mélange sulfureux.
- 2° Conditions de destruction du ferrite de zinc par tous les adjuvants examinés dans cette thèse.
- 3° Conditions de formation simultanée des deux ferrites : zinc et cuivre dans l'air et dans un mélange sulfureux.
- 4° Au point de vue analytique, séparation du ferrite de zinc du silicate (étude actuellement achevée mais ne pouvant entrer dans le cadre de ce travail) et mise au point du dosage du zinc par volumétrie, selon la méthode officielle américaine ferrocyanure de potassium avec un indicateur interne (diphénylbenzidine).
- 5° Nous espérons que nous pourrons revoir la question de la réduction des ferrites par CO et, de l'ensemble de ces renseignements, faire notre opinion sur les fonctions comparées de ces deux composés indésirables.
- 6° Examen des sulfo-magnétites de cuivre.
- 7° Enfin, application du ferrite de cuivre dans une branche importante de l'industrie, celle de la savonnerie et de la stéarinerie, comme catalyseur d'hydrogénation des huiles non saturées en vue de l'obtention de glycérides concrets.

RAOUL COULLET,
Ingénieur-Chimiste U.A.M.
Licencié ès-Sciences

BIBLIOGRAPHIE

- 1 EBELMAN. — Ann. Chimie Physique (1851), 3^{me} série, p. 33.
- 2 EBELMAN. — Ann. Chimie Physique (1851), 3^{me} série, p. 37.
- 3 M.J. PELOUZE. — Ann. Chimie Physique (1851), 3^{me} série, pp. 5 à 8.
- 4 GORGEU. — C. R. (1887). p. 580.
- 5 E. PROST. — Bull. Ass. Belge des Chimistes, X, 1896, p. 246.
- 6 E. PROST. — Métallurgie des Métaux autres que le fer, 1912.
- 7 H.O. HOFMAN. — Trans. XXX, pp. 811-857, 1905.
- 8 BURLEIGH. — Electrochemical Industry, vol. 2, n° 9, pp. 355-357, sept. 1904.
- 9 WELLS J.S.C. — Engineering and Mining Journal, vol. 86, n° 9, pp. 420-422, août 1908.
- 10 HOMMEL W. — Metallurgie, vol. 9, n° 9, pp. 281-296, 8 mai 1912.
- 11 BROOKS G.S. — Notes on the formation of ferrites in roasting blende. Trans. A.I.M.E., 1913.
- 12 HILPERT. — Berichte der deutsch. chem. gesells, 1909, 2, p. 2248.
- 13 E. PROST et VAN DE PUTTE. — Revue Univ. des Mines, X, 7^{me} série, n° 5, 1^{er} juin 1926, p. 214.
- 14 V. LINDT. — Metall. und Erz, 1914, 22 juin, p. 405.
- 15 M. CHEVALIER. — C. R. 180, 1915, 1477.
- 16 CHAUDRON et FORESTIER. — C. R., 181-509, 1925.
C. R. 182, 1926, 777, Thèse Paris 1928, p. 57.
- 17 H. FORESTIER. — Ann. Chim., 10-9-57, 1028.
- 18 PASCAL. — Traité de Chimie Minérale, tome IX, 1933, p. 748.
- 19 A. SERRES. — C. R. 188, p. 1242, 1929.
- 20 R. FORRER. — C. R. 188, 1929, pages suivantes.
- 21 O. RALSTON. — Electric deposition and Hydrometallurgy of zinc, 1st Ed., 1921, London.
- 22 Mc CALLOM et F. LEE. — Cité par RALSTON, p. 37 et par PROST, Metall. des métaux autres que le fer, 1924, p. 201 ainsi que par REY et BAIWIR (voir 34).
- 23 Brevet n° 534.317, mars 1922, Paris.
- 24 U.C. TANTON. — Electric zinc from Complex Ores, 1924 (Trans. A.I.M.E., 1924).
- 25 GUILLISEN. — Bull. Sci. Acad. Royale Belgique (5)-13-238, 1927.
- 26 E. SWARTZ et C. KRAUSKOPF. — Formation and decomposition of zinc ferrite (Trans. of. A.I.M.E., 1928).
- 26 OLDRIGHT (discussion de la communication de SWARTZ et KRAUSKOPF, pp. 491-492).
- 27 HANLEY, CLAYTON et WALSH. — Formation of insoluble zinc compounds during roasting (Amer. Inst. of Mining Engineers, T.P. 220, 1929).
- 28 TAFFEL et H. GROSSE. — Metall und Erz, 26-354-7, 1929, et Chemical Abstracts, 1929, p. 4914.
- 29 KATO et TAKÉI. — Studies on zinc ferrite (Trans. of the Am. Electrochemical Society, 1930).

- 30 KITTEL et HUTTIG. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1933.
- 31 GUILLISEN et VAN RYSSSELBERGHE. — *Studies on zinc and Baryum ferrites* (Trans. of. Am. Electrochemical Society, 1931).
- 32 A. PAULUS. — *Bull. Scient. de l'Ass. des Elèves des Ecoles Spéciales, Liège*, avril 1936, n° 6, p. 204.
- 33 OLDRIGHT et NICONOFF. — *Recovery of zinc from ferrite compounds in the electrolytic zinc process*, 1929 (Mining and Metal. Investigations Techn. paper n° 6).
- 34 REY et BAIWIR. — *Revue Univ. Mines* (T. 11, p. 226, 1935) et *Chimie et Industrie* (V. 35, fév. 1936).
- 35 PELOUZE et FRÉMY. — *Chimie générale, analytique, industrielle et agricole* (Tome 3, 1^{re} partie, 3^{me} édition, 1865).
- 36 AD. WURTZ. — *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, 1882.
- 37 Cité dans supplément dictionnaire AD. WURTZ, 1^{re} partie, p. 723 (*Deutsch. Chem. Gesellsch.* 1878, p. 1512).
- 38 SCHNABEL. — *Metallurgie*.
- 39 E.L. JORGENSEN. — Voir (27) à la page 228.
TAINTON. — Voir (27) à la page 228.
- 40 PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale* (T. IX, 1933, pp. 748 à 752).
- 41 EDGAR A. ASHCROFT. — *Preprint n° 63*, pp. 229-250, mai 1933 (The Electrochemical Society LXIII Congr. Montréal).
- 42 F.S. WARTMAN et THOMPSON. — *U.S. Bureau Mines*, 1934 (R.I. 3228, p. 15, 21 mai).
- 43 *Chimie et Industrie*, août 1935, vol. 34. n° 2, p. 330.
- 44 GUILLISEN. — Cité par A. PAULUS, p. 206 (voir 32).
- 45 F.S. WARTMAN. — *Roasting of Copper Concentrates* (R.I. 3340, Bur. of. Mines, mai 1937, p. 20).
- 46 HAMILTON, MURRAY, Mc INTOSH. — *Trans. Canadian Min. Inst.* (vol. 20, 1917, p. 168).
- 47 CARL F. FLOE et ARTHUR DRUCKER. — *Electrohydrometallurgical Process for Copper flotation Concentrates* (Engineering Bull. n° 38, oct. 1931, n° 5).
- 48 CARL F. FLOE et CARL R. HAYWARD. — *Differential production of soluble sulfates from mixtures of metallic oxides* (A.I.M.M.E., Technical publication 735, fév. 1936).
- 49 Charles T. BAROCH. — *Hydrometallurgy of Copper at the Bagdad Copper Corp. Hillside (Arizona)* (T.A.E.S. vol. LVIII, mai 1930).
- 50 Maurice REY. — « *Le procédé de ségrégation des minerais de cuivre oxydés pauvres* », p. 61 (Communication au Congrès de Métallurgie, oct. 1935, Paris).
- 51 GORDON, Montague BUTLER-Jr. — « *Methods for the decomposition of Copper ferrite* (master's thesis. Univ. of Arizona, 1934).
- 52 WALTER S. LANDIS. — *Decomposition points of some sulphates in an air current* (Chem. and Metal Engineering, 1910, 8-22).
- 53 ARTHUR E. DRUCKER et CARL F. FLOE. — *Electrohydrometallurgical process for copper flotation concentrates* (Eng. Bull. n° 35, avril 1930, n° 11).
- 54 LUYKEN et BIERBRAWER. — *Stahl u. Eisen* (1929, T. 49, n° 14, pp. 466-467).
- 55 R. PLANIOL. — *C.R.* (180, 1328, 1925).
- 56 JEROME THOMPSON. — *A study of the preparation and properties of the ferrites of Copper* (Thesis University of Arizona, mai 1934).
- 57 FRÉSÉNIUS. — *Traité d'analyse chimique quantitative* (T. 1, 1909, p. 188).

- 58 TREADWELL-BOLL. — *Traité d'analyse chimique quantitative* (T. 2, 1925) pp. 87-88).
- 59 MARIE. — *Table des constantes*.
- 60 B.H. STROM. — « Roasting with sulphuric acid increases zinc recovery » (Eng. and mining Journal, janv. 1930).
- 61 OLDRIGHT and DICE. — « Recovery of zinc from ferrite compounds in the electrolytic zinc process » (R.I. 3256, 1934).
- 62 BODENSTEIN et SUZUKI. — *Table des constantes*, T. 1, 1912.
- 63 RALPH R. HULTGREN. — « Formation of zinc ferrite and its preparation for treatment by acid leaching » (Thèse Univ. de Utah, 1929).
- 64 PELOUZE et FRÉMY. — 1865, T. 3, loc. déjà citée.
- 65 FRÉMY. — C.R. [12]-23-184-1842 ; (Ann. Chimie Phys. [3]-12-361-1844).
- 66 PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale* (Tome IX, 1933, p. 752).
- 67 WURTZ. — *Supplément du dictionnaire de Chimie*, p. 723.
- 68 J. de MOLLINS. — (Cité par WURTZ). *Deutsch Chem. Gesellschaft*, 187, p. 626.
- 69 C.K. AVETISIAN. — « Composition of copper Matte » (Eng. and Mining Journal, déc. 1932).
- 70 MOISSAN. — T. 4, 1905, p. 347.
- 71 A. SANFOURCHE. — *Le contrôle analytique dans l'industrie chimique minérale*, 1936.
- 72 GABRIELLI. — Brevet 422.928.
- 73 MAUMENÉ. — C.R., 95-223, 1882.
- 74 DEBRAY et JOANNIS. — C.R. 99-583 et 688, 1884, et C.R. 100-1999, 1885.
- 75 REINDERS et GOUDRIAN. — « Le processus des réactions de grillage du minerai de cuivre (Zeit f. anorg. v. Allgm Chem. 126-85-103, 1923).
- 76 GERM. MARCHAL. — « Recherches sur la décomposition des sulfates métalliques par la chaleur » (Journal Chimie Physique 23-(1926), p. 38.
- 77 HILPERT R.S., MAIER K.H., HOFMANN A. — *Ber. D. Chem. Ges*, 1938, 71, n° 12-2682-2685, 7 déc.
- 78 P. RIVALS. — « L'hydrogénation des huiles (conférence faite en 1914 à la Société Scientifique de Marseille).



TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	7
HISTORIQUE SUR LES FERRITES DE CUIVRE ET DE ZINC....	11

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I. — Fours et pyromètres.....	21
CHAPITRE II. — Sur la dénomination.....	25
CHAPITRE III. — Divers modes de préparation employés par les prédécesseurs	28

DEUXIEME PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES.

CHAPITRE I. — Oxyde cuivrique :	
Opinion des auteurs sur les propriétés de CuO	35
Son obtention par voie humide.....	37
Son obtention par voie ignée.....	39
Sur la température de dissociation de SO^4Cu	40
Constatactions faites sur cette dissociation.....	43
Solubilité dans les cyanures alcalins :	
I. CuO par voie humide puis calciné de 150° à 950°	45
II. CuO par voie sèche	48
Solubilité des deux oxydes dans l'ammoniaque.....	48
Solubilité des deux oxydes dans l'ammoniaque renfermant NH^4Cl	49
Examen détaillé de la solubilité dans la liqueur de Low..	50
Solubilité dans le carbonate d'ammoniaque ammoniacal :	
Cas du protoxyde Cu^2O	51
Solubilité dans l'acide sulfurique faible :	
a) Point de vue de divers auteurs.....	52
b) Solubilité de l'oxyde du nitrate dans l'acide à 5 et à 10 gr. SO^4H^2 par litre.....	54
c) Solubilité de l'oxyde du sulfate dans l'acide à 5 et à 10 gr. SO^4H^2 par litre.....	55
d) Solubilité de l'oxyde par voie humide calciné entre 150° et 950°	57
Observations sur l'extraction de CuO selon la méthode analytique suivie	58

CHAPITRE II.	Oxyde ferrique :	
	Généralités sur les divers oxydes ferriques.....	62
	Préparation par voie humide	63
	Préparation par voie ignée :	
	a) Décomposition du sulfate ferreux.....	65
	b) Décomposition du sulfate ferrique.....	66
	c) Décomposition du monosulfure de fer.....	68
	Densité apparente de l'oxyde en fonction du mode d'ob- tention	69
CHAPITRE III.	Activité comparée de quelques préparations de Fe_2O_3 sur CuO du sulfate	70

TROISIEME PARTIE

MÉTHODES ANALYTIQUES

Qu'appelle-t-on cuivre soluble ?.....	75
Méthodes de dosage industrielles.....	76
Influence de la durée de macération.....	80
Méthode de dosage par les cyanures alcalins.....	81
Comparaison des méthodes sur préparation de ferrite et sur résidus de pyrite	82
Détails sur le dosage du cuivre soluble acide.....	84

QUATRIEME PARTIE

RÉACTIONS ENTRE OXYDES

CHAPITRE I.	— Mélange équimoléculaire :	
	Influence de la température pour durée constante.....	87
	Recherches en vue d'obtenir du ferrite pur : ferritisa- tion avec Fe_2O_3 en excès, avec CuO en excès, influen- ce de la surchauffe.....	88
	Influence de la température et du temps.....	92
CHAPITRE II.	-- Mélange $2 \text{ CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$:	
	Influence de la température et du temps.....	95
	Influence du brassage à 850° et 950°	99
	La surchauffe de CuO réduit la vitesse de ferritisation..	103
CHAPITRE III.	— Mélange $3 \text{ CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$:	
	Influence de la température et du temps.....	106

CINQUIEME PARTIE

DÉCOMPOSITION DU FERRITE FORMÉ A 950° C.

CHAPITRE I.	— Par mslaxage avec l'acide sulfurique et torréfaction :	
	Historique du procédé	109
	Sans brassage de 450° à 800° en fonction du temps....	111

	Essai avec brassage à 750°.....	112
	Essai avec excès d'acide sans et avec brassage.....	116
CHAPITRE II.	— Par les sulfates ferreux et ferrique :	
	Influence du sulfate ferreux.....	119
	Influence du sulfate ferrique.....	122
CHAPITRE III.	— Par le sulfate de calcium	128
CHAPITRE IV.	— Par la chaux :	
	Etude de la ferritisation du mélange 2 CuO + Fe ² O ³ en présence de la chaux	134
CHAPITRE V.	— Par le bisulfate de sodium (sulfate acide de sodium)..	139
CHAPITRE VI.	— Décomposition par la pyrite.....	142
CHAPITRE VII.	— Décomposition par le gaz sulfureux :	
	Historique.....	150
	Essai dans 4 % SO ² sans brassage.....	151
	Action d'une concentration sulfureuse élevée.....	155
	Influence du brassage	158
	Etude de la ferritisation du mélange 2 CuO + Fe ² O ³ en présence de SO ² aux concentrations 2, 4, 8, 12 %	161
	Influence du brassage à 950°, à 850°.....	169
CHAPITRE VIII.	— Réduction par le charbon	172

SIXIEME PARTIE

CHAPITRE I.	— Solubilité du ferrite de cuivre dans l'acide sulfurique	179
CHAPITRE II.	— Action de l'oxyde ferrique sur le sulfate de cuivre....	181
CHAPITRE III.	— Influence de la masse de Fe ² O ³ sur la ferritisation....	188
CHAPITRE IV.	— Action de Fe ² O ³ sur ZnO et CuO mélangés, à 900° C.	190

SEPTIEME PARTIE

LE FERRITE DANS L'INDUSTRIE

CHAPITRE I.	— Les concentrés de flottation	193
CHAPITRE II.	— Les pyrites cuivreuses	198
CHAPITRE III.	— Application projetée du ferrite de cuivre.....	203
Résumé et conclusions		205
Bibliographie		211

Vu et approuvé :

Marseille, le 10 Juillet 1941.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Georges CORROY.

Vu et permis d'imprimer,

Aix, le 11 Juillet 1941.

Le Recteur :

Pierre MARTINO.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des températures



